

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica



**ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES
CUASICRISTALINAS DEL SISTEMA Al-Co-Cr-Fe Y SU
POSIBLE APLICACIÓN COMO BARRERAS TÉRMICAS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

María Pilar Valles González

Bajo la dirección de los Doctores:

José Reyes Gasga
José María González Calbet

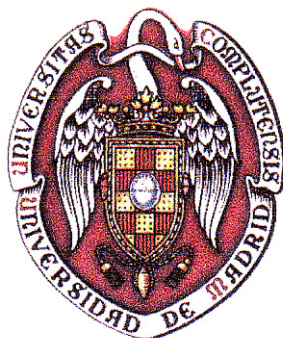
Madrid, 2002

ISBN: 84-669-1849-3

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Dpto. de CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA



**ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES
CUASICRISTALINAS DEL SISTEMA Al-Co-Cr-Fe
Y SU POSIBLE APLICACIÓN
COMO BARRERAS TÉRMICAS**

TESIS DOCTORAL

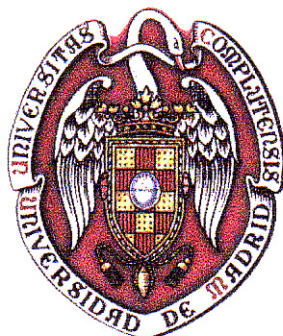
M^a PILAR VALLES GONZÁLEZ

Madrid, 2001

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Dpto. de CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA



**ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES
CUASICRISTALINAS DEL SISTEMA Al-Co-Cr-Fe Y SU
POSIBLE APLICACIÓN COMO BARRERAS TÉRMICAS**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

DIRECTORES:

Dr. José Reyes Gasga

**Profesor Titular
Dpto. Materia Condensada
Instituto de Física
Universidad Autónoma de México**

Dr. José M^a González Calbet

**Catedrático
Dpto. Química Inorgánica
Universidad Complutense de Madrid**

M^a PILAR VALLES GONZÁLEZ

Madrid, 2001

A mi marido Luis Miguel
A mis hijos Ana e Ignacio
A mis padres

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los Dres. José Reyes Gasga y José M^a González Calbet, Directores de este trabajo, por sus enseñanzas, disponibilidad, cariño, comprensión e inestimable apoyo que han hecho posible la presentación de esta tesis.

A todos mis compañeros del INTA, por la colaboración que me han dispensado cuando así lo he requerido, en especial al Dr. Agustín Sánchez Pascual, Director del Departamento de Materiales Metálicos, por las facilidades e interés que me ha brindado y a D. Manuel Macías, fotógrafo del Departamento, por su ayuda en conseguir las mejores imágenes.

A todas las personas integrantes del Departamento de Microscopía Electrónica del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México, por su aportación durante las estancias que allí he realizado en estos últimos años, que han supuesto un importante estímulo para la consecución de mis objetivos.

Al Dr. Julián Velázquez del Servicio de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid por su ayuda desinteresada.

A mi familia por la paciencia y el cariño que han demostrado en mis ausencias por las muchas horas dedicadas a culminar este trabajo.

ÍNDICE

ÍNDICE:

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I	Introducción
I - 1	Importancia del trabajo
I - 2	Objetivos
I - 3	Antecedentes

CAPÍTULO II CUASICRISTALES

II - 1	Descubrimiento de los cuasicristales
II - 2	Una aproximación al entendimiento de los cuasicristales
II - 2.1	División áurea
II - 2.2	La secuencia de Fibonacci. Método de corte y proyección
II - 2.3	El concepto de aproximantes cuasicristalinos
II - 2.4	El azulejo de Penrose
II - 3	Distintos tipos de cuasicristales. Relación entre su composición y estabilidad
II - 3.1	Cuasicristales icosaédricos y decagonales
II - 3.2	Asignación de índices a diagramas de difracción de materiales cuasicristalinos

II - 3.3	Cuasicristales estables
II - 4	Propiedades de los cuasicristales
II - 4.1	Propiedades electrónicas. Regla de Hume-Rothery
II - 4.2	Propiedades físicas de los cuasicristales
II - 5	Propiedades del aproximante cuasicristalino Al-Co-Cr-Fe

CAPÍTULO III PELÍCULAS DELGADAS

III - 1	Principales conceptos de películas delgadas
III - 2	Producción de películas delgadas
III - 3	Uso tecnológico de películas delgadas

CAPÍTULO IV RECUBRIMIENTOS

IV - 1	Recubrimientos. Razones para su utilización
IV - 2	Materiales barrera
IV - 2.1	Barreras térmicas
IV - 3	Sistemas que trabajan a elevada temperatura
IV - 3.1	Aeroturbinas
IV - 3.2	Principales componentes de las zonas calientes de las aeroturbinas

Índice

IV - 4	Razones que justifican la utilización de barreras térmicas en las turbinas
IV - 5	Tipos de barreras térmicas utilizadas
IV - 6	Recubrimientos obtenidos por proyección térmica por plasma

CAPÍTULO V TÉCNICAS EMPLEADAS

V - 1	Microscopía
V - 1.1	Microscopía óptica
V - 1.2	Microscopía electrónica
V - 1.3	Espectrometría por dispersión de energías de rayos X
V - 1.4	Espectroscopía por pérdida de energía de electrones
V - 2	Difracción de rayos X
V - 3	Análisis térmico
V - 4	Proyección térmica por plasma
V - 5	Evaporación

CAPÍTULO VI PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

VI - 1	Materiales a estudiar
VI - 1.1	Recepción del material

Índice

VI - 1.2	Obtención de los recubrimientos mediante proyección térmica por plasma
VI - 1.3	Obtención de las películas delgadas
VI - 2	Caracterización de los materiales
VI - 2.1	Análisis químico
VI - 2.2	Análisis por difracción de rayos X
VI - 2.3	Análisis térmico
VI - 2.4	Técnicas instrumentales de observación microestructural
VI - 2.5	Preparación de muestras para la observación mediante el microscopio electrónico de transmisión

CAPÍTULO VII RESULTADOS

VII - 1	Caracterización de las fases presentes en la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ en forma de polvo
VII - 1.1	Difracción de rayos X
VII - 1.2	Análisis térmico
VII - 1.3	Microscopía electrónica
VII - 1.3.1	Microscopía electrónica de barrido
VII - 1.3.2	Microscopía electrónica de transmisión
VII - 1.3.2.1	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión de la fase Al_9Cr_4

Índice

VII – 1.3.2.2	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión de la fase Al_5Co_2
VII - 1.3.2.3	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión de la fase cuasicristalina decagonal
VII - 2	Lámina obtenida por la técnica de proyección térmica por plasma en vacío a partir del polvo cuasicristalino $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$, sin sustrato
VII - 2.1	Análisis químico
VII - 2.2	Microscopía electrónica de transmisión
VII - 2.2.1	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión de la fase Al_9Cr_4
VII - 2.2.2	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión de la fase Al_5Co_2
VII - 2.2.3	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión de la fase cuasicristalina decagonal
VII - 3	Recubrimiento obtenido por la técnica de proyección térmica por plasma en vacío de la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ en forma de polvo, sobre una superaleación base níquel del tipo IN100
VII - 3.1	Caracterización del recubrimiento
VII - 3.1.1	Difracción de rayos X
VII - 3.1.2	Obtención de algunos parámetros térmicos del recubrimiento

VII - 3.1.3	Microscopía electrónica de barrido
VII - 3.1.4	Microscopía electrónica de transmisión
VII - 3.1.4.1	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión de la fase Al_9Cr_4
VII - 3.1.4.2	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión de la fase aproximante cuasicristalina relacionada con la fase decagonal y la fase cristalina Al_5Co_2
VII - 3.1.4.3	Caracterización de la fase aproximante cuasicristalina por microscopía de alta resolución
VII - 4	Muestra del recubrimiento anterior calentada “in situ”
VII - 5	Recubrimiento obtenido por la técnica de proyección térmica por plasma en vacío de la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ en forma de polvo, sobre una superaleación base níquel del tipo IN100, y posterior tratamiento térmico a 900°C durante 24 horas
VII – 5.1	Difracción de rayos X
VII – 5.2	Microscopía electrónica de barrido
VII – 5.3	Microscopía electrónica de transmisión
VII – 5.3.1	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión de la fase aproximante Al_5Co_2
VII – 5.3.2	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión de la fase cristalina NiAl.

Índice

VII - 6	Película delgada amorfa obtenida a partir del polvo de la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ y calentada “in situ” en el microscopio electrónico de transmisión
VII - 6.1	Obtención de las muestras para su estudio
VII - 6.1.1	Caracterización de la película delgada sin calentamiento
VII - 6.1.2.1	Caracterización de la película delgada sometida a un calentamiento de 600°C
VII - 6.1.2.2	Caracterización de la película delgada sometida a un calentamiento de 750°C

CAPÍTULO VIII DISCUSIÓN

CONCLUSIONES

REFERENCIAS

PUBLICACIONES

I - INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se estudia exhaustivamente la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$, un aproximante cuasicristalino. Teniendo en cuenta sus propiedades electrónicas así como sus propiedades físicas, esta aleación puede tener aplicación como recubrimiento de componentes aeronáuticos actuando como barrera térmica.

Esta tesis analiza estructural y químicamente dicha aleación tanto en su estado de recepción, como polvo, así como después de ser depositada sobre una superaleación de base níquel, muy utilizada en álabes de turbina de aeronaves. También, a partir del polvo se obtienen películas delgadas amorfas, que por calentamiento “in situ” en el portamuestras de alta temperatura del microscopio electrónico de transmisión, se transforman, apareciendo tanto fases cristalinas como cuasicristalinas.

La presentación escrita de este trabajo de tesis se ha dividido en ocho capítulos. En el capítulo I se presentan los objetivos, antecedentes y la importancia del trabajo realizado dentro del campo de la Ciencia de los Materiales y la tecnología.

El capítulo II presenta los conceptos básicos para entender las características físicas y químicas de las fases cuasicristalinas, así como sus propiedades.

Las películas delgadas juegan un papel importante en el entendimiento del uso y producción de recubrimientos. Por esta razón, el capítulo III describe las características y propiedades de las películas delgadas, así como las técnicas que se utilizan para producirlas.

En el capítulo IV se comentan las características y propiedades de los recubrimientos y las barreras térmicas, principalmente de aquellos aplicados a los sistemas que trabajan a altas temperaturas, como son las aeroturbinas.

Las técnicas empleadas para caracterizar los recubrimientos obtenidos son comentadas brevemente en el capítulo V. El capítulo VI describe el procedimiento experimental seguido, y en el capítulo VII se presentan los resultados obtenidos.

En el capítulo VIII se comentan y discuten los resultados presentados y se les sitúa en importancia de acuerdo a la aportación realizada al campo de la Ciencia de Materiales y la tecnología.

Se completa el trabajo presentando las conclusiones a las que se ha llegado. Por último, y tras las referencias consultadas para la realización de los estudios, se incluye un anexo para presentar los trabajos publicados en revistas de circulación internacional, resúmenes de congresos y conferencias impartidas, que han sido fruto de los trabajos desarrollados.

I – 1 IMPORTANCIA DEL TRABAJO

Desarrollar nuevos materiales o mejorar los ya existentes, para que resistan condiciones más rigurosas, es algo cada vez más exigido por el creciente avance tecnológico.

En la mayor parte de los casos es imposible crear materiales que reúnan todas las propiedades requeridas y que mantengan al mismo tiempo su integridad mecánica y estructural en el ambiente en el cual son utilizados. Por esta razón, el desarrollo de recubrimientos ha tenido tanto auge en los últimos tiempos.

El uso de recubrimientos ha permitido utilizar materiales que no son necesariamente compatibles con el ambiente externo en el cual se emplean, o que tendrían que reemplazarse con mucha más frecuencia de la que son reemplazados, en caso de no estar recubiertos.

Entre los recubrimientos que con distintos fines se emplean para modificar la superficie de los metales, se encuentran aquellos que tienen por objeto dificultar la conducción térmica y que reciben el nombre de “barrera térmica”.

Una buena “barrera térmica” debe, aparte de reunir una serie de condiciones que expondremos más adelante, ser estable a las altas temperaturas de operación, presentar una baja difusividad térmica y a ser posible, tener un coeficiente de dilatación térmica próximo al metal sustrato.

La aparición en 1984 de un tipo de materiales de naturaleza metálica, los cuasicristales, algunos de ellos con una conductividad térmica muy baja, estabilidad a altas temperaturas (1000°C aproximadamente) y resistencia a la oxidación, al autoprotgerse con una capa de alúmina, por ser aleaciones que tienen el aluminio como elemento fundamental, hizo pensar en su posible aplicación como recubrimiento con propiedades de “barrera térmica”.

El estudio de un material nuevo, y que a su vez podía ser una alternativa a los recubrimientos de partes que trabajan en ambientes calientes, hizo abordar este trabajo como un modo de conocer más sobre la naturaleza de los cuasicristales, por un lado, e intentar relacionar su estructura con sus propiedades y características, por otro.

El presente trabajo se ha realizado en la División de Materiales y Estructuras del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) y ha contado con la colaboración de otros centros como el Departamento de la Materia Condensada del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México (UNAM) y el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

I – 2 OBJETIVOS

Se sabe que el aumento del rendimiento de los motores de reacción está relacionado con un aumento de la temperatura de los gases de combustión, lo que obliga a utilizar metales con puntos de fusión altos y sistemas de refrigeración muy sofisticados.

Desde hace algunos años se están aplicando en la industria aeronáutica recubrimientos de tipo barrera térmica en componentes de motores, como álabes de turbina, siendo ésta una solución menos complicada y más económica que diseñar materiales que resistan por sí mismos estas temperaturas.

La colaboración con el Dr. J.M. Dubois de l'École des Mines de Nancy (INPL) y con el Dr. Gratiot del Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), pioneros en Europa en el estudio de cuasicristales, nos puso en contacto con estos materiales que potencialmente, teniendo en cuenta las propiedades que presentan, podían ser utilizados como barrera térmica. En este trabajo se han perseguido los siguientes objetivos fundamentalmente:

- ® Estudio de la estructura de una aleación de características cuasicristalinas y con propiedades de barrera térmica.
- ® Estudio de la estructura de la misma aleación depositada como recubrimiento sobre una superaleación base Ni por la técnica de proyección térmica por plasma.
- ® Estudio de la película delgada obtenida a partir de esta misma aleación y su transformación in situ en el microscopio electrónico de transmisión cuando se aumenta la temperatura.

I – 3 ANTECEDENTES

Se inició el estudio de la aleación cuasicristalina $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ dentro de un proyecto Brite-Euram para su posible aplicación como barrera térmica en componentes aeronáuticos.

Una conductividad térmica muy baja, similar a la de la de la circona (ZrO_2), resistencia a temperaturas del orden de 1000°C y en ambientes oxidantes y corrosivos agudizado por fenómenos de difusión, erosión y ciclado térmico, son propiedades que son requeridas para el uso de un material como barrera térmica.

Se comprobó que la aleación ensayada, cuando estaba separada del sustrato, resistía hasta 1000°C de temperatura; pero cuando se depositaba sobre una superaleación base níquel, debido a la interdifusión entre el sustrato y el recubrimiento, había una zona (sustrato) en la intercara, que se empobrecía en níquel y otra colindante con ella (recubrimiento), que perdía aluminio.

Cuando estaba largo tiempo sometida a alta temperatura y a choque térmico, se formaba una fase cristalina en el recubrimiento que iba avanzando desde el interior hasta la superficie. El estudio de lo que aquí ocurre es de gran interés para valorar la posibilidad de utilizar esta aleación como barrera térmica.

En este trabajo se quiere incidir más en la caracterización, tanto del polvo como del recubrimiento, tratando de relacionar sus propiedades con la estructura. Teniendo en cuenta ésto, se ha hecho hincapié en el estudio de la fase Al_5Co_2 , que es el aproximante modelo de la aleación de características cuasicristalinas que estamos estudiando.

II - CUASICRISTALES

La importancia de los metales y sus aleaciones en el desarrollo tecnológico de la civilización humana queda perfectamente ilustrado por el hecho de que etapas muy relevantes de la Historia se hayan denominado Edad del Hierro o Edad del Bronce, teniendo en cuenta el descubrimiento de dichos materiales.

Esta apreciación hace que sea considerado como un gran hallazgo el descubrimiento de una nueva familia de aleaciones metálicas con unas propiedades inusitadas conseguido por el equipo de Dan Shechtman (Inst. Technion de Israel), que ha hecho necesaria una profunda revisión de la noción de orden en el estudio de la estructura de la materia.

Esta revisión ha culminado con la introducción del concepto de orden aperiódico en la física del estado sólido y ha impulsado una intensa actividad interdisciplinar encaminada a comprender los sistemas en que este tipo de ordenamiento aparece.

A grandes rasgos, podemos clasificar a los sólidos en dos grupos principales, cristales y amorfos.

Los sólidos cristalinos están constituidos por una estructura de átomos ordenados que se agrupan de forma periódica para rellenar el espacio, es decir, poseen simetría traslacional de largo alcance. Los sólidos "no cristalinos" o amorfos ni están ordenados ni son periódicos.

Hace algunos años aparecieron cristales aperiódicos, con simetría de largo alcance, pero no periódicos. Es lo que se denominan estructuras moduladas, de tal forma que para rellenar el espacio uno de los parámetros de su red se modula periódicamente en el espacio con un periodo diferente al de la celda unidad. Las posiciones de los átomos en sus redes están desplazados respecto a las de un cristal periódico.

Esta clasificación tuvo que ser modificada al constatarse la existencia de una clase de materia que, sin ser cristalina en el sentido convencional, mostraba diagramas nítidos de difracción, por lo que no se podía considerar amorfa. Es decir, nos hallábamos ante una nueva forma de ordenamiento de la materia, lo que se denominó *orden cuasicristalino*.

Tras las primeras experiencias de Shechtman se han observado fases cuasicristalinas tanto de orden 5 como de orden 8, 10 y 12, en un gran número de aleaciones metálicas, en las que el Al es su elemento mayoritario.

Las primeras fases cuasicristalinas descubiertas, obtenidas por técnicas de enfriamiento ultrarrápido, eran metaestables y pasaban al estado cristalino cuando se las sometían a tratamientos térmicos para mejorar su estructura.

Por esta razón, el estudio de sus propiedades físicas no se pudo hacer de forma intensa hasta que se descubrió un número importante de materiales cuasicristalinos termodinámicamente estables.

Estos cuasicristales, aparte de ser toda una revolución dentro de la física del estado sólido en cuanto a la estructura que presentan, también tienen un gran interés desde el punto de vista de sus propiedades, que nada tienen que ver con las de los elementos que les constituyen.

Poseen una conductividad térmica y eléctrica bajas, así como un también bajo coeficiente de fricción y una elevada dureza, propiedades que están más próximas a las de los materiales cerámicos que a las de los metálicos. Una constante en todas ellas es su gran fragilidad en lingote, lo que hace que no se puedan utilizar como material másico.

Sus aplicaciones potenciales son amplias, siendo una de las más relevantes como elementos reforzantes de aleaciones metálicas blandas, aprovechando su elevada dureza, también como recubrimientos de herramientas, debido a su bajo coeficiente de fricción, y como recubrimientos de componentes que resisten altas temperaturas en atmósferas altamente oxidantes y corrosivas, debido a su baja conductividad térmica y su resistencia a la oxidación y a la corrosión.

II - 1 **DESCUBRIMIENTO DE LOS CUASICRISTALES**

En 1984, Shechtman et al¹ estaban estudiando la estructura de la aleación $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$, obtenida por enfriamiento rápido, y comprobaron que exhibía la particularidad de presentar simetría de rotación de orden 5, incompatible con la simetría de las redes cristalográficas clásicas (Figura II -1).

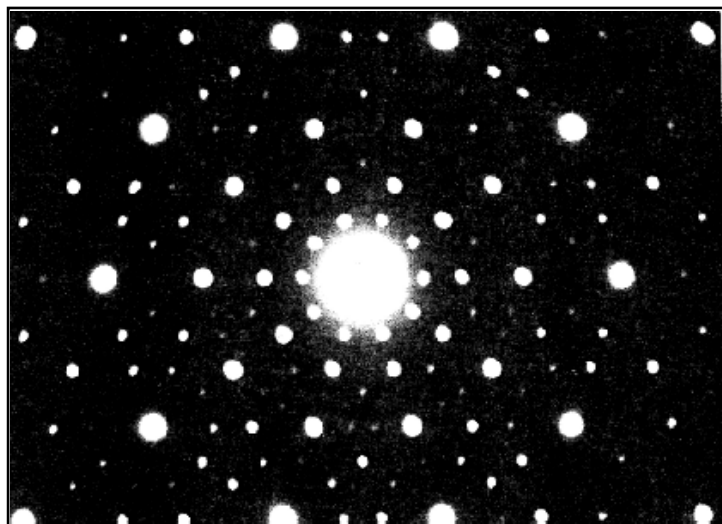


Fig. II – 1. *Diagrama de difracción electrónica de la estructura del primer cuasicristal. Nótese la existencia de pentágonos, característica de estos materiales.*

El diagrama de difracción electrónica exhibía máximos de difracción nítidos y brillantes (tradicionalmente indica una periodicidad traslacional), dispuestos de tal forma que daban lugar a una formación simétrica de orden 5.

Aunque en principio pensaron que tenía que ser fruto de una serie de maclas, sin embargo la repetición de la observación con idénticos resultados les hizo llegar a la conclusión de que se encontraban ante una nueva forma de condensación de la materia distinta a la cristalina y a la amorfa.

Posteriores estudios² de difracción confirmaron que esta nueva fase mostraba íntegramente la simetría total del grupo puntual icosaédrico.

Esta fase, ahora llamada fase icosaédrica, o fase-i, se ha encontrado en una gran variedad de aleaciones de metales de transición 3d. También se descubrieron otras fases con simetrías prohibidas, que producían diagramas de difracción nítidos. La más importante es la fase decagonal, que posee un eje periódico ortogonal a dos ejes no periódicos. Al conjunto de estas fases no periódicas se les ha denominado *cuasicristales*.

Con posterioridad Linus Pauling^{3,4,5}, trató de encontrar una explicación convencional de estos diagramas de difracción anómalos, tratando de ajustarlos a cristales de celda unidad grande, o a fases cristalinas con múltiples maclas. Sin embargo, estas aproximaciones no fueron suficientes para encontrar dicha explicación.

Por tanto, queda en evidencia que los cuasicristales no son como los cristales tradicionales, ni como los vidrios o líquidos. Ellos constituyen una nueva clase de materia condensada caracterizada por una simetría orientacional no cristalográfica.

Como introducción para el entendimiento del estado cuasicristalino resulta conveniente explicar la división áurea, en primer lugar y, luego, un ejemplo muy útil de red cuasiperiódica de una dimensión (1D), la cadena Fibonacci.

II - 2 UNA APROXIMACIÓN AL ENTENDIMIENTO DE LOS CUASICRISTALES

II – 2.1 DIVISIÓN AUREA

Si trazamos un pentágono de lado unidad, todas sus diagonales son iguales a τ , la división áurea de los griegos⁶. Los triángulos isósceles semejantes (ver Figura II – 2) QTU y SRU, se relacionan de la siguiente manera:

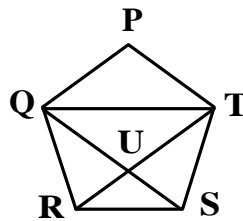


Fig. II – 2. *Pentágono en el que todas sus diagonales son proporcionales a la división áurea.*

$$QU/US = QT/RS = \tau ; US = \frac{QU \cdot RS}{QT}$$

Dado que PT y QU son los lados opuestos del rombo PQUT, $QU = PT = 1$.

$$\text{Como } RS = 1 \text{ y } QS = \tau, \text{ tendremos que } US = \frac{1 \cdot 1}{\tau} = \tau^{-1};$$

al ser $QU + US = \tau$, Obtendremos la relación:

$$1 + \tau^{-1} = \tau$$

Que nos da la ecuación cuadrática:

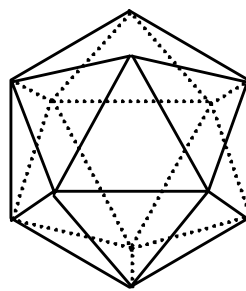
$$\tau^2 - \tau - 1 = 0$$

Que tiene como solución:

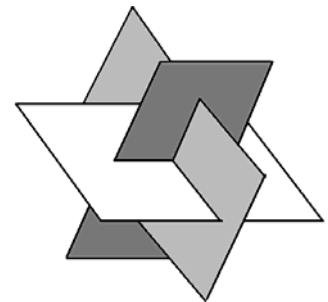
$$\tau = (\sqrt{5} + 1) (1/2) = 1.618...$$

Las caras que rodean a cada uno de los vértices del icosaedro pertenecen a una pirámide cuya base es un pentágono y dos aristas opuestas del icosaedro pertenecen a un rectángulo cuyos lados mayores son las diagonales de dichos pentágonos.

Puesto que la diagonal de un pentágono de lado unitario es τ , el rectángulo es áureo. De hecho, los doce vértices del icosaedro (Figura II - 3a) son los doce vértices de tres rectángulos áureos que se encuentran en planos perpendiculares entre sí (Figura II - 3b).



a



b

Fig. II - 3 a y b. Los doce vértices del icosaedro. a) se pueden representar por medio de los doce vértices de tres rectángulos áureos que son perpendiculares entre sí (b).

En coordenadas cartesianas, los doce vértices del icosaedro tienen forma de:

$$(0, \pm \tau, \pm 1), (\pm 1, 0, \pm \tau), (\pm \tau, \pm 1, 0)$$

II - 2.2 LA SECUENCIA DE FIBONACCI. MÉTODO DE “CORTE Y PROYECCIÓN”

La división áurea también está relacionada con la secuencia descubierta por Leonardo de Pisa (Fibonacci), en 1202. Esta secuencia de números enteros f_n se puede tabular de la siguiente manera (Tabla 1):

n	:	0	1	2	3	4	5	6	7
f_n	:	0	1	1	2	3	5	8	13
f_{n+1}/f_n	:		1	2	1.5	1.6	1.666	1.625	1.615

Tabla 1. Secuencia de Fibonacci.

De tal forma que esta secuencia se genera con la siguiente fórmula :

$$f_0 = 0, \quad f_1 = 1, \quad f_k = f_{k-1} + f_{k-2}$$

Además, de la tabulación anterior se puede observar que la razón f_{n+1}/f_n se aproxima a τ cuando se incrementa n .

Si se aplica lo anterior a la secuencia de dos segmentos, uno largo L , y otro corto, C , de tal forma que el siguiente eslabón de la cadena se forma añadiendo el previo al anterior, obtendríamos:

L
LC
LCL
$LCLLC$
$LCLLCLCL$
$LCLLCLCLLCLLC$
<i>etc.</i>

La relación del número de segmentos L frente al número de segmentos C , sigue la secuencia de números que hemos visto anteriormente, cuyo límite tiende a τ cuando n tiende a infinito. Esto corresponde a una cadena no periódica.

Sin embargo, se pueden distinguir dos casos. Si L/C es un número racional, es decir, $L/C = p/q$, siendo p y q números enteros, la cadena aparece como una decoración no periódica con puntos de una subred periódica de periodo L/p ó C/q . Si es irracional, no hay ninguna periodicidad. También se puede comprobar que sucesiones como CC ó LLL son prohibidas.

Un camino más genérico para introducir la cadena Fibonacci, es considerar su generación por “corte y proyección” de una red de dos dimensiones (2D)⁷, por el que una red cuasiperiódica puede ser vista como una proyección a partir de una red periódica dimensionalmente superior.

Esta aproximación proporciona una técnica poderosa para el cálculo de la transformada de Fourier de redes cuasicristalinas, que están directamente relacionadas con los diagramas de difracción observados experimentalmente.

La fase icosaédrica se obtiene por proyección de un segmento de una red cúbica 6D a un espacio de 3D, generalmente denominado espacio paralelo, y expresado como $x_{//}$. El espacio 3D perpendicular al espacio de la proyección se denomina x_{\perp} .

Ésto también comienza a explicar por qué son requeridos 6 índices para indexar con éxito los diagramas de difracción del cuasicristal.

Esta técnica posibilita la introducción sistemática de desorden en la cuasi-red y la construcción de cristales de celda unidad grande, que son *aproximantes* del cuasicristal.

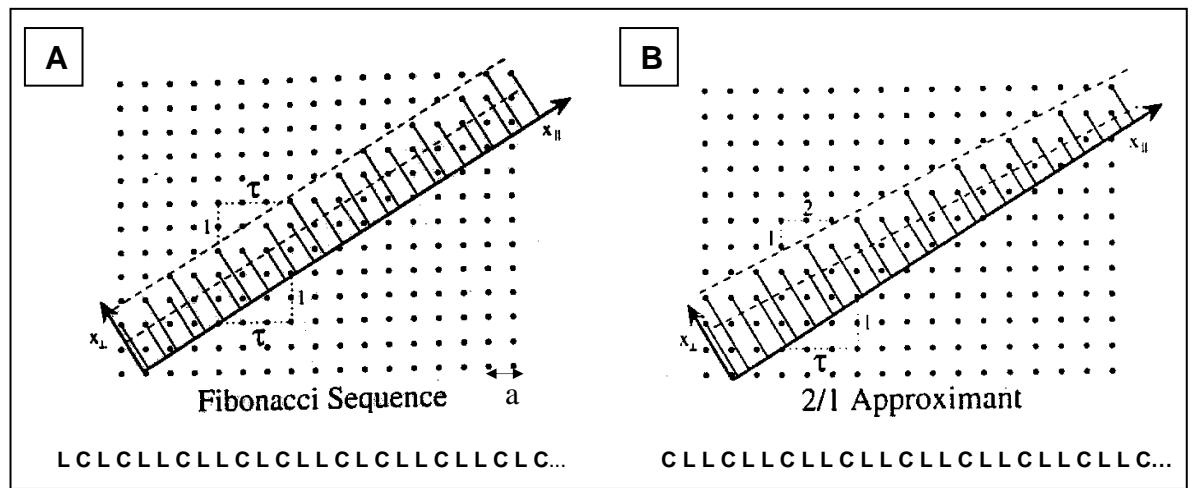


Fig. II - 4. Método del corte y proyección. En A la pendiente es irracional y da lugar a la secuencia de Fibonacci, en B la pendiente es racional y se forma una cadena periódica, es el aproximante.

Si consideramos una red cuadrada, como en la Figura II – 4, de espaciado a , y dibujamos desde el origen un eje x_{\parallel} , perpendicular a otro x_{\perp} , trazamos una banda de pendiente irracional, τ , y proyectamos los puntos de la red incluidos dentro de la banda comprendida entre los dos ejes, perpendicularmente a x_{\parallel} , obtenemos dos tipos de segmentos en cuanto a su longitud, uno largo L , y otro corto C .

La distribución de la cadena sigue la secuencia no periódica Fibonacci, siendo la relación de los segmentos L y C , el número áureo τ . Si en lugar de construirlo así se construye una banda de pendiente racional y se realiza el mismo procedimiento anterior, la proyección será periódica siendo $L'/C' = p/q$. Esto sería su aproximante periódico.

II – 2.3 EL CONCEPTO DE LOS APROXIMANTES DE CUASICRISTALES

El estudio de los cuasicristales siempre ha estado asociado a la investigación de las fases cristalinas relacionadas con ellos. Se denominan *aproximantes cuasicristalinos*.

Los aproximantes son estructuras periódicas que se consiguen a partir de la proyección de un hiper cristal a lo largo de direcciones racionales, mientras que las estructuras cuasicristalinas son proyecciones a lo largo de direcciones irracionales⁸. El término aproximante fue introducido por Elser et. al⁹ para definir la estructura cristalina generada a partir de un cristal hiper cúbico utilizando una relación racional p/q que sustituya a número irracional $\tau = (1+\sqrt{5})/2$. El esquema de proyección es tan versátil que se pueden generar estructuras que no existen en la realidad.

Los aproximantes contienen subunidades estructurales similares a las de los cuasicristales correspondientes. En muchas ocasiones exhiben relaciones con orientaciones preferentes de los cuasicristales. La dificultad estriba en saber cuál de ellos es el verdadero aproximante.

Los aproximantes se pueden clasificar teniendo en cuenta sus esquemas de proyección a partir de hiper cristales^{9, 10, 11} y sus unidades estructurales básicas^{12, 13, 14}.

Si se hace una recopilación de los aproximantes que existen, la estructura B2 se repite bastante, lo que sugiere que dicha estructura juega un papel importante en la formación de cuasicristales. Esto no quiere decir que todas las fases con estructura B2 sean aproximantes cuasicristalinos.

Se ha comprobado que bastantes aproximantes son fases cristalinas Hume–Rothery que poseen aproximadamente la misma concentración electrónica de valencia (e/a) que su correspondiente cuasicristal.

Por tanto se puede decir que los aproximantes:

- Son fases Hume–Rothery^{15, 16}.
- Comparten aproximadamente un valor de e/a constante. Ésto implica que tienen estructuras electrónicas similares, aunque sus estructuras cristalinas sean diferentes.
- Sus valores de e/a son próximos a los de sus correspondientes cuasicristales.

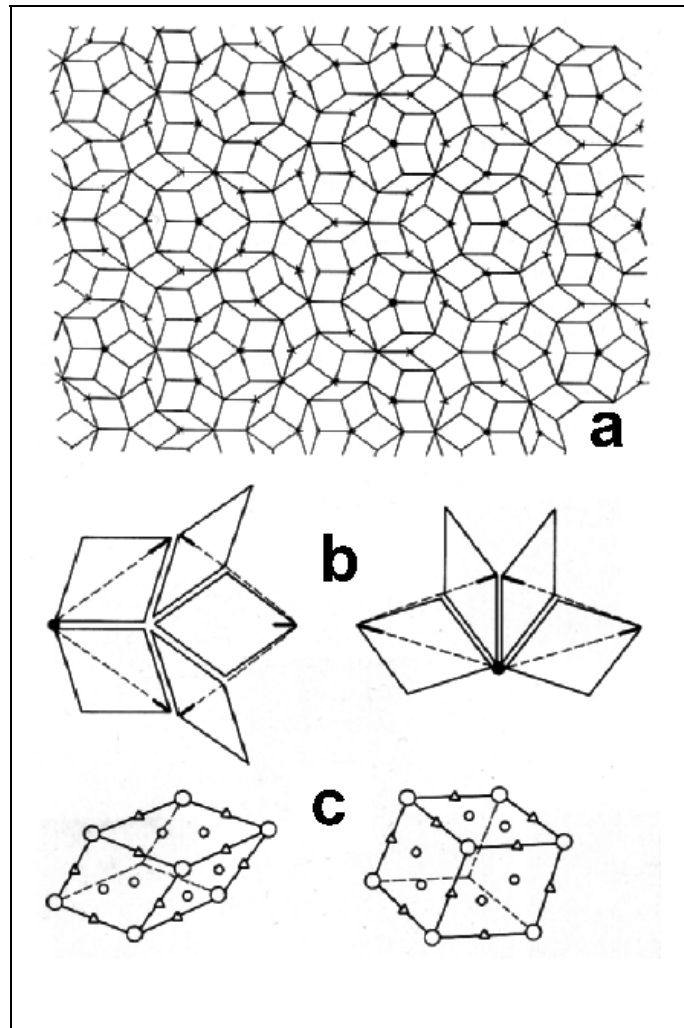
II – 2.4

EL AZULEJO DE PENROSE

La teoría matemática de los azulejos es una herramienta adecuada para comprender el orden icosaedral de largo alcance, ya que pueden ser una buena analogía de la estructura cristalina. Al igual que el cristal, los azulejos llenan el espacio tanto en forma bidimensional como tridimensional y se pueden observar en ellos distintas propiedades de la red cristalina. Es, por tanto, razonable suponer que algún tipo de azulejo pueda presentar algunas propiedades características de los cuasicristales.

El azulejo que se ha utilizado como modelo de la fase icosaedrica fue desarrollado por Roger Penrose en 1974, al experimentar el modo de llenar un plano de forma no periódica utilizando un número finito de unidades. Este azulejo necesitó solo dos unidades, un rombo con ángulos internos de 36 y 144°, y otro rombo con ángulos internos de 72 y 108° (Figura II – 5). Los lados de estos rombos miden la división áurea. Las áreas de las figuras están en razón de τ . Esta proporción también se aplica al número de piezas que se necesitan de cada unidad para llenar el espacio en un azulejo de tamaño infinito. Estos rombos se unen de acuerdo con ciertas reglas de unión para evitar que se formen por casualidad arreglos periódicos.

El azulejo de Penrose no es análogo a un cristal en el sentido convencional, pero tiene varias propiedades cristalinas como son:



F

Fig. II – 5 a, b y c. *Rombos unidad del azulejo de Penrose. a) Azulejo de Penrose, b) ángulos internos de 72° y 108° y de 36° y 144° y c) vista tridimensional.*

- a) Orden orientacional de largo alcance, ya que es posible localizar varios decágonos que muestran todos la misma orientación, como se puede observar en la Figura II - 6.
- b) Orden traslacional, ya que si sombreamos todos los rombos que tienen sus lados paralelos a una dirección dada, se forma una serie de líneas

irregulares que se aproximan a una línea recta, como muestra la Figura II – 6.

- c) La fase icosaédrica tiene simetría 5. Ésto se puede observar en la Figura II - 6, en donde las líneas corren en direcciones paralelas a los lados de un pentágono regular y se intersectan en ángulos múltiplos de $2\pi/5$.

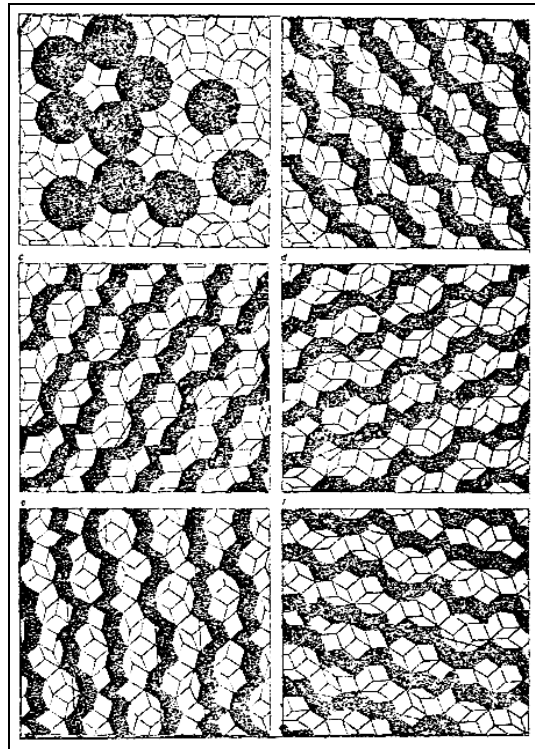


Fig. II – 6. Orden 5 de largo alcance en el azulejo de Penrose. Se observan varios decágonos con la misma orientación. Si se colorean de negro todos los rombos que tienen sus lados paralelos a una dirección dada, se interceptan en ángulos múltiplos de 72° .

El azulejo de Penrose se puede generalizar de manera directa al espacio de tres dimensiones, usando dos romboedros como unidades.

II – 3 DISTINTOS TIPOS DE CUASICRISTALES. RELACIÓN ENTRE SU COMPOSICIÓN Y ESTABILIDAD.**II - 3.1 CUASICRISTALES ICOSAÉDRICOS Y DECAGONALES.**

Desde su descubrimiento han aparecido muchos cuasicristales de simetría diferente a la icosaédrica, los cuasicristales poligonales (simetría 8, 10, 12).

Las primeras fases cuasicristalinas descubiertas, obtenidas mediante técnicas de enfriamiento ultrarrápido, eran metaestables y pasaban con facilidad al estado cristalino al someter las muestras a tratamientos térmicos encaminados a mejorar su estructura.

Más tarde, se observó que los cuasicristales que eran estables a altas temperaturas sufrían transformaciones de fase estructuralmente reversibles a temperaturas más bajas. Esas transiciones podían deberse a mecanismos de fonón similares a los de fonón en algunas transformaciones cristalinas convencionales. También se sugirió que se producía una transformación continua entre el cuasicristal y varias fases aproximantes cristalinas.

Las aleaciones de Al – metales de transición (MT) son las que se descubrieron en primer lugar, siendo las de Al -10-14 Mn (% at.) las más estudiadas. Estas aleaciones se prepararon por fusión ultrarrápida (melt spinning), dando lugar a una mezcla de aluminio y fases cuasicristalinas de unas pocas micras de tamaño. Se comprobó que las fases que luego aparecen dependen mucho de la concentración de la aleación. La fase icosaédrica $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$, se transforma directamente en Al_6Mn , sin embargo, la

fase $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$, se convierte primero en la decagonal, para luego transformarse en la hexagonal Al_4Mn a temperaturas más altas^{17, 18, 19}.

Pronto se descubrieron otro tipo de fases cuasicristalinas en aleaciones de Mg-Al-Zn. De todas ellas surgía un hecho común: todas las fases cuasicristalinas podían asociarse con fases cristalinas que contenían empaquetamientos icosaédricos. Esta correlación ha sido la base del descubrimiento de otras muchas fases cuasicristalinas icosaédricas nuevas.

La estabilidad de la fase icosaédrica (fase-*i*) también depende en gran medida de la composición. Se demostró que la adición de pequeñas cantidades de Si, estabilizaba la fase-*i*^{20, 21} en aleaciones de Al-M transición.

Estas fases son no periódicas en todas las direcciones del espacio, presentando 6 ejes de orden 5, 10 ejes de orden 3 y 15 de orden 2. Los diagramas de difracción principales se pueden observar en la Figura II – 7. La fase *i* pertenece al grupo puntual icosaédrico $35m$ y su geometría se explica, parcialmente, partiendo de una red hipercúbica en 6 dimensiones de acuerdo con el modelo de corte y proyección.

Esta fase crece vía una reacción peritética entre compuestos intermetálicos y el líquido residual. Por otro lado, la morfología de tipo dendrítico de los granos cuasicristalinos ha sido ampliamente descrita en la bibliografía²².

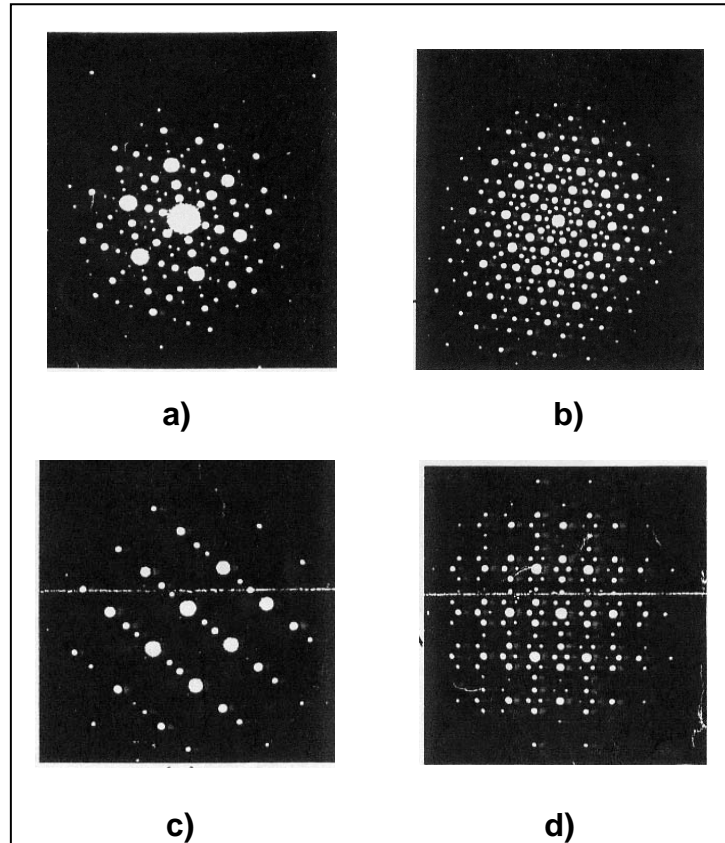


Fig. II – 7. Diagramas de difracción de la fase icosaédrica. a) Diagrama de difracción de orden 3; b) de orden 5; c) y d) de orden 2.

Después de la icosaédrica, la decagonal ha sido la fase cuasicristalina más estudiada. Como su nombre indica, presenta un diagrama de difracción con un eje de rotación de orden 10.

A lo largo de este eje se produce un apilamiento periódico de planos ordenados aperiódicamente. Las reflexiones están dispuestas periódicamente a lo largo de una dirección en el diagrama de difracción de orden 2.

Los diagramas de difracción característicos se pueden observar en la Figura II – 8.

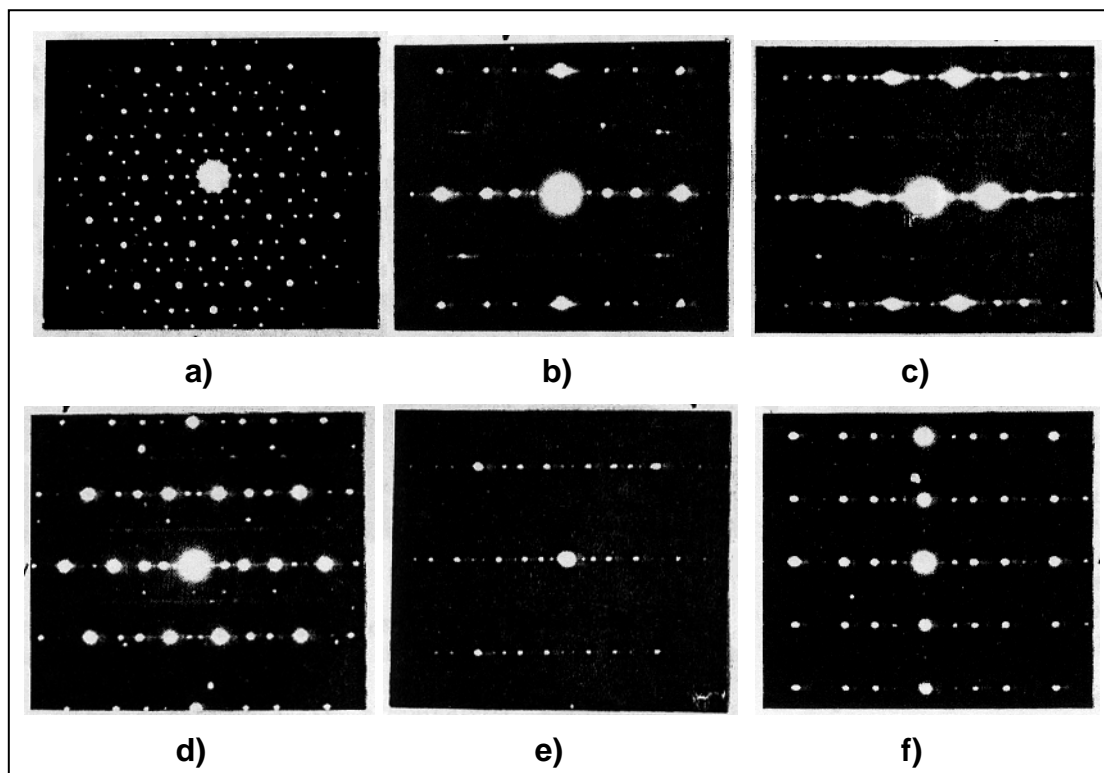


Fig. II – 8. Diagramas de difracción de la fase decagonal. a) Eje de orden 10; b), c), d), e) y f) Ejes de orden 2.

Esta fase pertenece a los grupos puntuales $10_5/mmc$ y 10_5mc . Queda definida cristalográficamente por un parámetro periódico y uno cuasiperiódico. Combina las características estructurales de los cuasicristales con las de los cristales.

La fase decagonal se descubrió en aleaciones base Al. Es interesante resaltar que la fase icosaédrica generalmente se forma entre Al - primeros metales de transición (Al-Cr, Al-V, Al-Mn y Al-Mo), mientras que la decagonal lo hace entre Al- últimos metales de transición (Al-Fe, Al-Co, Al-Ni, Al-Pd y Al-Rh). Ésto indica que la formación del cuasicristal está muy relacionada con la localización de los elementos en la tabla periódica.

La estructura está relacionada con los cristales aproximantes correspondientes. Los del primer grupo tienen estructuras cúbicas, y los del último tienen estructuras ortorrómbicas, monoclinicas ó hexagonales.

II - 3.2 ASIGNACIÓN DE ÍNDICES A DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN DE MATERIALES CUASICRISTALINOS

II - 3.2.1 INDEXACIÓN DE CUASICRISTALES ICOSAÉDRICOS

Los diagramas de difracción de la fase icosaédrica están formados por reflexiones de Bragg, que llenan densamente el espacio recíproco.

Las diferencias entre los diagramas de difracción de la fase icosaédrica y los de las fases cristalinas, aparte de la aperiodicidad que presentan los primeros, son, por un lado, que los diagramas de difracción de la fase icosaédrica en las direcciones de simetría 5, 3 y 2, muestran que el cociente entre sus distancias al haz central de dos puntos consecutivos, es igual a un múltiplo de la razón áurea, τ , y, por otra parte, que los puntos a lo largo de cualquier dirección a partir del haz central, muestran variaciones en sus intensidades.

Los diagramas obtenidos por difracción de electrones y que aparecen en la Figura II – 7 están de acuerdo con el grupo puntual $m\bar{3}\bar{5}$.

Para asignar índices a los diagramas de difracción, se han utilizado fundamentalmente dos esquemas.

Uno, debido a *Elser* ²³, se basa en la relación estructural con el icosaedro. Ha utilizado un método de proyección para predecir las posiciones de las reflexiones, al igual que las intensidades, por medio de la proyección de un cristal cúbico periódico en el espacio 6 – dimensional a lo largo de los seis ejes de los vértices del icosaedro (Figura II – 9)

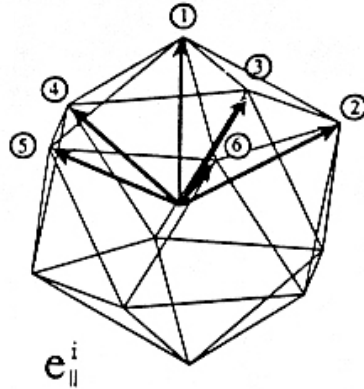


Fig. II – 9. Vectores fundamentales para la asignación de índices a la estructura icosaédrica.

Estos vectores son generados por las permutaciones cíclicas de $(\pm \tau, \pm 1, 0)$, de donde se toman los seis vectores siguientes como base:

$$\bar{q}_1 = (1 \ \tau \ 0), \ \bar{q}_2 = (1 \ -\tau \ 0), \ \bar{q}_3 = (0 \ 1 \ \tau),$$

$$\bar{q}_4 = (0 \ 1 \ -\tau), \ \bar{q}_5 = (\tau \ 0 \ 1), \ \bar{q}_6 = (-\tau \ 0 \ 1),$$

Más tarde *Cahn*²⁴, mostró un método basado en un sistema de ejes de coordenadas cúbicas tridimensionales desarrollando la geometría del icosaedro sin recurrir a la geometría 6 – dimensional.

Consideró que el sistema más simple era un sistema coordinado cúbico utilizando simetría icosaédrica. En este sistema los ejes están alineados con el conjunto de los 3 ejes de orden 2 perpendiculares entre sí del grupo icosaédrico.

Seis índices son necesarios y suficientes, indicando que el sólido icosaédrico es cuasiperiódico y puede ser representado como un corte irracional de un sólido periódico 6-dimensional.

Los seis ejes de orden 5 se designan como $(1 \ \tau \ 0)$ o en la notación de 6 índices $(1/0 \ 0/1 \ 0/0)$

Los diez ejes de orden 3 tienen dos diferentes designaciones: cuatro a lo largo de $(1\ 1\ 1)$ o $(1/0\ 1/0\ 1/0)$ y seis a lo largo de $(\tau^2\ 1\ 0)$ o $(1/1\ 1/0\ 0/0)$.

Tres de los ejes de orden 2 están a lo largo de los ejes del cubo. Los restantes 12 tienen la forma $(G\ g\ \frac{1}{2})$ o $(0/1\ \bar{1}/1\ 1/0)$.

Considerando una cuasirred en el espacio recíproco tridimensional en el que cada punto se produce como una suma de múltiples sumandos de un número finito de vectores (superior a 3).

Si tomamos los seis vectores a lo largo de los ejes de orden 5 la notación de los seis índices será:

$$\mathbf{q}_1 = (1/0\ 0/1\ 0/0)$$

$$\mathbf{q}_2 = (0/1\ 0/0\ 1/0)$$

$$\mathbf{q}_3 = (0/0\ 1/0\ 0/1)$$

$$\mathbf{q}_4 = (\bar{1}/0\ 0/1\ 0/0)$$

$$\mathbf{q}_5 = (0/1\ 0/0\ \bar{1}/0)$$

$$\mathbf{q}_6 = (0/0\ \bar{1}/0\ 0/1)$$

En tres dimensiones los seis vectores a lo largo de los ejes de orden 5 no son ortogonales. Se puede elegir un espacio cúbico 6-dimensional en el que cada uno de esos vectores es el vector base a lo largo de un eje hipercúbico que es perpendicular a los otros.

II - 3.2.2 INDEXACIÓN DE CUASICRISTALES DECAGONALES

*Chattopadhyay*²⁵ y *Bendersky*²⁶, identificaron en el sistema Al-Mn una nueva fase cuasiperiódica en dos direcciones y periódica en la tercera, es decir, un cuasicristal 2D. Mostraba un eje de simetría rotacional de orden 10, perpendicular a la dirección periódica.

Si se rotan 90° a partir de este eje, se obtienen dos diagramas diferentes de orden 2, separados por 18° .

Algo característico de este tipo de fases, es que sus diagramas de difracción de orden 2 presentan un alargamiento difuso de los máximos de difracción en la dirección perpendicular al eje decagonal²⁸ (Figura II – 8).

Los principales grupos puntuales posibles son $10/mmm$, $10 \ 2 \ 2$, $\overline{10} \ 2 \ m$, $10mm$, $10/m$, 10 y $\overline{10}$ ²⁷. La mayoría de las fases decagonales que se han encontrado tienen la simetría del grupo espacial $P10_5/mcm$.

Se requiere un mínimo de 5 vectores básicos para asignar los ejes de zona de la fase decagonal y los diagramas de difracción. Las similitudes entre los diagramas de difracción de las fases icosaédrica y decagonal, sugirieron que estaban estructuralmente relacionadas.

Debido a ello, al principio se trató de entender la cristalografía de la fase decagonal a partir de alteraciones sistemáticas de la cristalografía de la fase icosaédrica. Todos los modelos que apuntaban en este sentido, fallaron pues no predecían de forma precisa ni tan siquiera los ejes de zona principales.

*Ho*²⁹ propuso que la periodicidad en la dirección del eje de orden 10 se obtuviera por distorsión de la base vectorial del vértice icosaédrico a una base vectorial de bipirámide pentagonal. (Figura II – 10 a). Sin embargo, este modelo dependía de la simetría icosaédrica y no podía describir muchos detalles de los diagramas de difracción.

Posteriormente, *Fitz Gerald*³⁰ propuso un nuevo esquema de indexación que separaba los componentes periódicos y cuasiperiódicos de la fase decagonal.

Este sistema utiliza 6 índices basados en 5 vectores \mathbf{a}_i ($i = 1-5$) a una distancia angular de $2\pi/5$ y que se encuentran en el mismo plano cuasiperiódico y un sexto vector \mathbf{c} normal a este plano a lo largo de la dirección periódica.

Por tanto, los componentes periódicos y cuasiperiódicos están separados por un importante parámetro c/a , como se puede observar en la Figura II – 10 b.

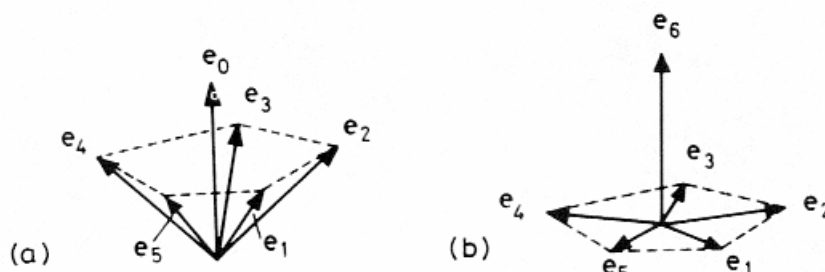


Fig. II – 10. Diagrama esquemático que muestra los vectores para indexar la fase decagonal. **a)** Modelo propuesto por Ho. **b)** Modelo propuesto por Fitz-Gerald.

II - 3.3 CUASICRISTALES ESTABLES

La aparición de cuasicristales (Qcs) estables ha supuesto un gran avance en el estudio de los mismos, que ha revelado su perfección estructural y ha permitido que se puedan referir a diagramas de equilibrio de fases. Además, se puede hacer que crezcan como monocristales.

El primer Qc estable descubierto fue el icosaédrico $\text{Al}_{5.1}\text{Li}_3\text{Cu}^{31}$. Luego, la aleación $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}^{32}$, preparada por técnicas de solidificación convencional, tales como enfriamiento en horno o colada convencional y posterior recocido a la temperatura por debajo del punto de fusión, reveló una fase icosaédrica con una morfología pentagonal dodecaédrica y con dimensiones de algunos milímetros. Más tarde al estar el Ru y Os en la misma columna que el Fe en la Tabla Periódica, se utilizaron para formar otros Qcs estables, sustituyendo al Fe.

Este resultado apoyó la idea de que la estabilidad de los Qc icosaédricos está dominada por la estructura electrónica de sus elementos constituyentes.

Cuasicristales decagonales estables se han descubierto en $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ y $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$ ^{33, 34}.

II – 4 PROPIEDADES DE LOS CUASICRISTALES

II – 4.1 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS. REGLA DE HUME- ROTHERY.

Para apreciar el significado de la cantidad de electrones de una aleación, es necesario saber la dependencia que existe entre su energía y su estructura y composición. Se debe relacionar la energía electrónica con la estructura.

La disponibilidad de niveles de baja energía para los electrones depende del empaquetamiento de los átomos, ya que los límites de la banda de energía en la que pueden estar los electrones están determinados por las relaciones geométricas existentes entre los átomos³⁵.

El número de niveles de energía disponibles para los electrones de valencia no es infinito, sino que es proporcional al número de átomos del sistema. Como se tiende a ocupar los niveles de energía más baja, tendrán todos energías inferiores a un valor de E , E_{max} .

Si el material fuera continuo, el valor de E_{max} sería independiente de la dirección en la que se mueve el electrón, pero en un cristal se tiene que tener en cuenta el ordenamiento periódico de los iones positivos, por lo que sí influye la dirección del movimiento de los electrones.

Para cualquier valor de λ , hay ciertas direcciones en las que el electrón no puede moverse y, por tanto, los niveles de energía no están disponibles.

Los electrones tienen que tener una energía menor o mayor que estos valores. Los planos encierran volúmenes finitos que contienen números finitos de niveles de energía. Se conocen como **zonas de Brillouin**. Si todos los electrones se pueden alojar en niveles que estén dentro de la primera zona de Brillouin, los electrones de máxima energía pueden estar representados por una esfera. Esta superficie se denomina **superficie de Fermi**. El resultado es que hay más electrones con energía por debajo del valor para el que la superficie de Fermi toca a la zona de Brillouin, que los que habría si la zona de Brillouin no existiera, es decir si los electrones se movieran en un campo uniforme y no en un campo periódico (Figura II – 11).

Del hecho de que los electrones no se puedan mover con cualquier energía y en cualquier dirección se deducen varias consecuencias importantes:

Si hay exactamente el número de electrones necesario para llenar una zona de Brillouin, sólo es posible que el electrón pase a otra zona con un incremento de energía. Si este incremento es muy grande, el cristal es un **aislante**.

Si hay una pequeña diferencia de energía entre dos zonas y la primera está llena, los electrones pueden pasar a la segunda zona por un aumento de la energía térmica. En este caso la conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y el cristal es un **semiconductor**.

La conductividad de un semiconductor puede hacerse mayor aumentando el número de electrones, con lo que algunos tienen que ocupar niveles de energía de la segunda zona, o disminuyendo el número de los mismos en cuyo caso quedan algunos niveles electrónicos de la primera zona desocupados.

La adición o sustracción de electrones se realiza sustituyendo una proporción muy pequeña de átomos de los que debieran existir por otros de valencia más alta o más baja, y la conductividad originada por esta sustitución se llama de tipo ***n*** o de tipo ***p***, respectivamente.

En los **conductores metálicos**, los electrones no llenan la primera zona de Brillouin o las dos primeras zonas se solapan, por lo que los electrones para pasar de una zona a otra lo pueden hacer con pequeños incrementos de energía. En estos materiales la resistividad aumenta con la temperatura.

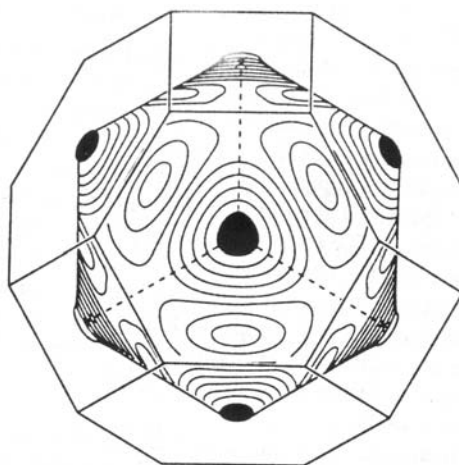


Fig. II – 11. Superficie de Fermi de cobre determinada experimentalmente por Pippard. Se observa que dicha superficie toca la zona de Brillouin en las caras hexagonales $\{111\}$.

Otra idea importante que se desprende de lo que estamos viendo es que la estructura cristalina de menor energía puede ser una que disponga de niveles energéticos más favorables para los electrones.

Es característico el número de electrones por átomo. Sustituyendo algunos de los átomos del cristal por otros de diferente valencia, puede cambiar el número de electrones y ello puede explicar la estabilidad de una fase intermedia. Estas fases se denominan de Hume-Rothery.

Hume-Rothery desarrolló una regla por la que estructuras específicas se alcanzan en rangos de concentración valencia e/a . Esta cantidad indica el número de todos los electrones de valencia en la aleación (que corresponde al número para el grupo de elementos en la tabla periódica), frente al número de átomos. Esta regla es aplicable para muchos compuestos intermetálicos³⁶.

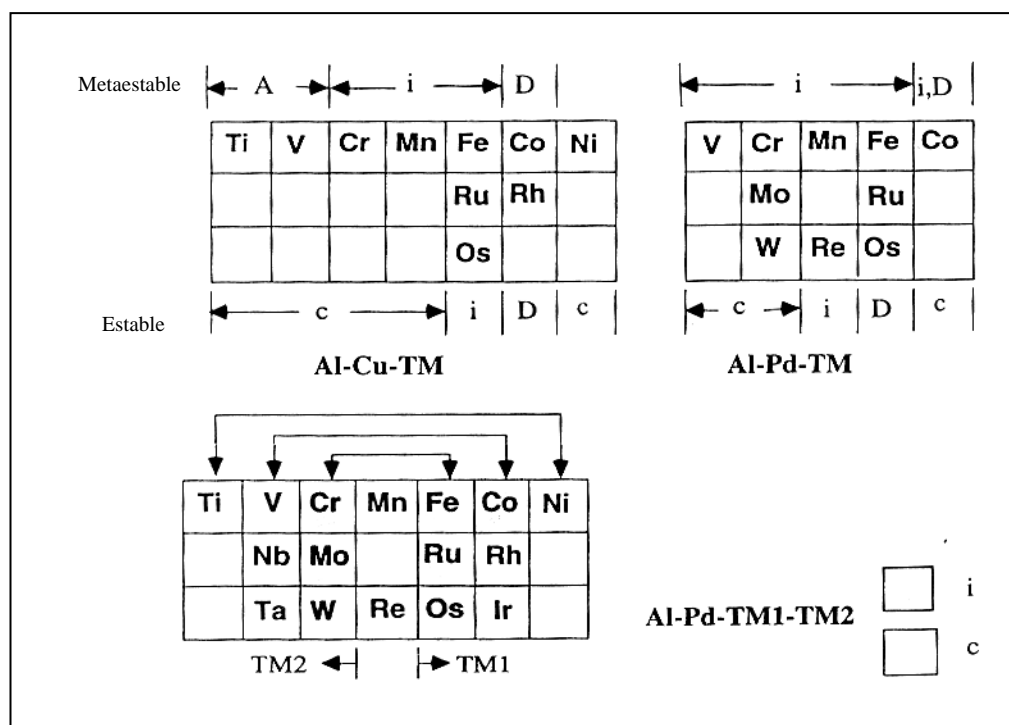


Fig. II – 12. Formación de fases en distintos sistemas. *i* es icosaédrica; *D* es decagonal; *c* es cristalina y *A* es amorfo.

La tendencia de formación de Qc estables en el sistema Al-Cu-MT, indica que la estructura electrónica juega un papel significativo en la estabilización del Qc icosaédrico. En este sistema la e/a es aproximadamente 1.75 y se comprueba que se cumple para $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Os}_{15}$, siendo todas estas aleaciones estables.

Con este pensamiento se fabricaron aleaciones de Al-Pd-MT, con un e/a de 1.75. Se obtuvieron dos Qc icosaédricos ternarios y cuatro cuaternarios, junto con multitud de fases icosaédricas y decagonales metaestables³⁷.

La formación de fases con elementos MT de la tabla periódica para los sistemas Al-Cu-MT y Al-Pd-MT se resume en la Figura II – 12.

Si estudiamos el caso para aleaciones icosaédricas estables del tipo Zn-Mg-Al, el e/a es diferente. Para diferentes Qcs se cumple que su valor está próximo a 2.1³⁸.

Por lo que se ha indicado hasta aquí, la regla de Hume-Rothery es válida para el descubrimiento de Qcs icosaédricos estables, pero esto no significa que todas las aleaciones que tienen los valores adecuados vayan a ser cuasicristales.

En el caso de Qcs decagonales el valor de e/a no es tan rígido a la hora de predecir la formación de cuasicristales, ya que se producen con un amplio rango composicional.

II – 4.2 PROPIEDADES FÍSICAS

Los Qcs exhiben propiedades físicas que son significativamente diferentes de las de los materiales cristalinos y que no están presentes en las aleaciones metálicas clásicas³⁹.

II - 4.2.1 PROPIEDADES TÉRMICAS

II - 4.2.1.1 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Su conductividad térmica y difusividad son bajas, prácticamente las de un aislante^{40, 41, 42}. La conductividad térmica disminuye cuando la perfección estructural aumenta. Se observa una muy baja contribución electrónica a la capacidad calorífica, en caso de que haya alguna, y, por tanto, una disminución de densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi⁴³.

El origen de este inesperado comportamiento fue primero atribuido a la existencia de un profundo “pseudogap” en el nivel de Fermi, como se puede observar en la Figura II – 13. Sin embargo, evidencias experimentales llevan a una aproximación alternativa relacionada con la estructura de los QCs^{44,45}.

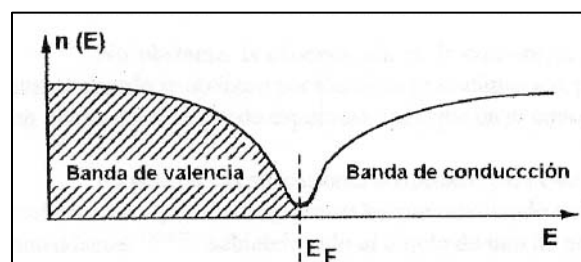


Figura II - 13. Pseudiscontinuidad entre las bandas de conducción y valencia en el nivel de Fermi.

Se ha estudiado la variación de la conductividad térmica con la temperatura en una fase icosaédrica de Al-Cu-Fe, Figura II - 14,

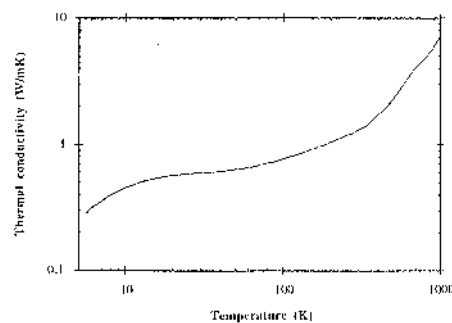


Figura II - 14. Variación de la conductividad térmica con la temperatura de Al-CuFe.

observándose que los electrones contribuyen al incremento de la conductividad térmica con la temperatura por encima de 300 K⁴⁶.

II- 4.2.1.2 EFUSIVIDAD

Los procesos de enfriamiento son importantes para optimizar el tratamiento térmico de partes metálicas. Se ha demostrado que el contacto inicial entre el sólido (T_S) y el líquido (T_L), determina el proceso de enfriamiento total. La temperatura de contacto, T_C , en un caso ideal sería:

$$T_C = (T_S E_S + T_L E_L) / (E_S + E_L)$$

$$E = \sqrt{k \rho C_p}$$

E , Efusividad térmica, k , conductividad térmica, ρ , densidad, C_p , capacidad calorífica.

Si el líquido puede ser vaporizado a T_C , el contacto inicial es interrumpido y la efusividad de la superficie del sólido determina el proceso de evaporación. Una alta efusividad induce un bajo enfriamiento, mientras que una baja efusividad produce una alta velocidad de enfriamiento.

La baja conductividad térmica de los Qcs induce una baja efusividad térmica y hace a los Qcs candidatos potenciales como recubrimientos de partes metálicas que aceleran el enfriamiento^{47, 48}.

II - 4.2.1.3 CAPACIDAD TÉRMICA

La capacidad térmica, C_p , es otra propiedad térmica que tiene un comportamiento extraño en los Qcs. Este comportamiento ocurre a bajas y muy bajas temperaturas.

$$C_p = \gamma T + \alpha T^3 + \delta T^5$$

γT es la contribución electrónica, $\alpha T^3 + \delta T^5$, viene de las vibraciones atómicas.

Si se compara un Qc perfecto, uno con defectos de fasón y un aproximante periódico, éste último se comporta como un compuesto metálico, mientras los dos cuasicristales muestran una contribución atómica-electrónica comparable al aproximante pero una gran diferencia en su parte electrónica. El Qc perfecto es un aislante por debajo de 4K.

La desaparición de la contribución electrónica es muy extraña y no puede deberse a una transición metal-aislante, ya que no se pueden producir desplazamientos de átomos a temperaturas tan bajas. Una posible explicación está relacionada con la deslocalización en clusters atómicos estables.

II - 4.2.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

Los Qcs son extremadamente frágiles y tienen una elevada dureza a temperatura ambiente, pero se hacen plásticos a altas temperaturas.

Como en otros materiales, se ha intentado aplicar a éstos la teoría del movimiento de las dislocaciones. No se permite su paso de un plano a otro con facilidad, debido a la falta de periodicidad y a la complejidad de su estructura, que forma agregados de clusters.

II - 5 PROPIEDADES DEL APROXIMANTE CUASICRISTALINO DEL SISTEMA Al-Co-Cr-Fe

Pensando en su posible utilización como recubrimiento de componentes sometidos a altas temperaturas y a ambientes corrosivos (álabes de turbina, cilindros de automóvil, etc.), la definición de su composición se basó tanto en conseguir una aleación con una temperatura de trabajo elevada y, por lo tanto, alto punto de fusión y baja conductividad térmica, así como que fuera resistente a la corrosión y a la oxidación.

Material	Densidad (ρ) Kg/m ³	Calor específico (C_p) J/Kg·K	Difusividad (α) mm ² /s	Conductividad Térmica ($\lambda = \rho \cdot C_p \cdot \alpha$) W/m·K
Al fcc	2700	900	10^{-4}	243
IN100	7750	480	$3 \cdot 10^{-6}$	11.2
Al ₂ O ₃	3800	1050	$8.5 \cdot 10^{-6}$	3.4
Al ₇₁ Co ₁₃ Cr ₈ Fe ₈	3770	610	10^{-6}	2.3
ZrO ₂ - 8% Y ₂ O ₃	5700	400	$0.8 \cdot 10^{-6}$	1.8

Tabla 1. Características térmicas de la aleación Al₇₁Co₁₃Cr₈Fe₈ en comparación con otros materiales.

En la Tabla 1 se presentan distintas características térmicas para diferentes materiales, entre ellos la aleación **Al₇₁Co₁₃Cr₈Fe₈**

La Figura II – 15 muestra una representación de la variación de sus características térmicas frente a la temperatura. En el caso de la conductividad térmica, se obtiene una curva cuya velocidad de crecimiento es bastante menor que para otros cuasicristales⁴⁹.

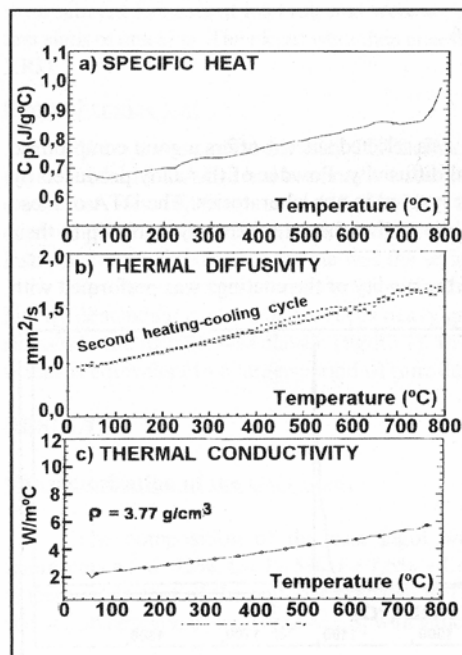


Fig. II – 15. Características térmicas de la aleación Al₇₁Co₁₃Cr₈Fe₈.

Presenta un coeficiente de expansión de $15.6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, que es casi constante con la temperatura y muy similar al de la superaleación IN100 ($13.0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ a 100°C y $15.5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ a 870°C).

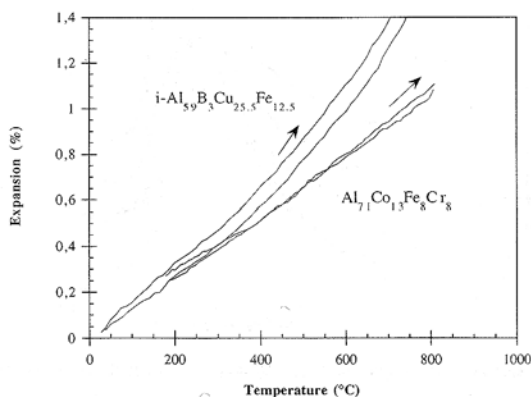


Fig. II – 16. Variación del coeficiente de expansión con la temperatura.

En la Figura II – 16, se puede observar la variación del mismo con la temperatura y se puede comparar con otro cuasicristal⁵⁰.

Presenta una buena resistencia a la oxidación como se puede observar en la Figura II – 17 donde se representa el incremento de masa frente al tiempo de la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ sometida a oxidación en aire y a una temperatura de 900°C . Se aprecia que a las 50 horas ya se ha formado el óxido pasivante

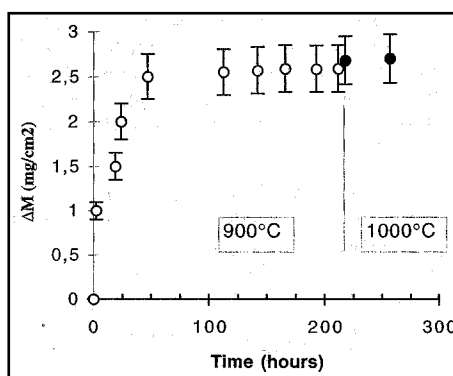


Fig. II – 17. Variación de la masa frente al tiempo.

Todas las propiedades que se han señalado anteriormente hacen que este material sea susceptible de ser utilizado como recubrimiento protector de sustratos sometidos a altas temperaturas, actuando como barrera térmica.

Así mismo, como la mayoría de los cuasicristales, esta aleación es extremadamente dura y frágil a temperatura ambiente (800HV), como resultado de la dificultad que tienen las dislocaciones para moverse en celdas tan grandes. Esta situación cambia a altas temperaturas en las que el movimiento de las dislocaciones está gobernado por la difusión atómica^{51,52}.

Estas propiedades hacen que no se puedan utilizar como materiales másicos y sí como recubrimientos o como material reforzante disperso en una matriz.

En cuanto a sus propiedades electrónicas, a partir de un estudio de las bandas ocupadas por espectroscopia de emisión de rayos-X, que nos informa de la contribución electrónica de Al3p, Als-d y los electrones 3d, se observa que como en los demás cuasicristales, esta aleación presenta una amplia “pseudo-discontinuidad” a la energía del nivel de Fermi, E_F . En la Figura II – 18 se puede observar la densidad de estados (DOS) para los Al3p para distintos materiales, obtenida por la técnica señalada anteriormente.

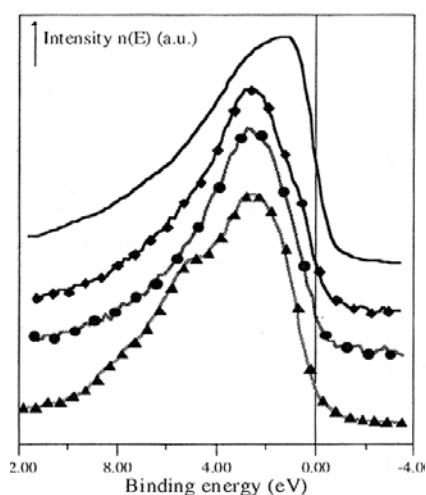


Fig. II - 18. DOS para estados ocupados Al3p de distintos materiales. Al (Línea sólida), Al_5Co_2 (diamantes), $Al_{71}Co_{13}Cr_8Fe_8$ (círculos) y $i-Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ (triángulos).

III-PELÍCULAS DELGADAS

III – 1 PRINCIPALES CONCEPTOS SOBRE PELÍCULAS DELGADAS

Se define película delgada como todo material tridimensional en el que una de las dimensiones es muy pequeña, del orden de 100 nm. Tienen propiedades muy características y diferentes del material tridimensional del que proceden. Ello es debido a sus dimensiones físicas, geometría y microestructura.

La reactividad de los sólidos depende, en gran medida, de la existencia de defectos estructurales en el material estudiado y, en particular, de la densidad de intercaras o bordes de grano. Una de las ventajas del empleo de películas delgadas es la de poder variar el número de estas intercaras y estudiar los fenómenos observados. Conociendo el diagrama de fases, se pueden prever a priori las fases estables que se deben formar.

Por otro lado la variación de los parámetros que actúan en la cinética de reacción, puede actuar de controlador, haciendo crecer una sola fase o fases nuevas, en tiempos relativamente cortos.

Si se parte de dos materiales A y B que se encuentran en una situación termodinámicamente inestable, por activación térmica y en ausencia de fuerzas exteriores, este sistema puede evolucionar hacia un estado de equilibrio por una sucesión de procesos irreversibles.

El motor de este fenómeno es esencialmente un gradiente de potencial químico. Requiere un tiempo de reacción suficientemente largo.

Para la formación de una nueva fase se requiere (Figura III – 1):

1. **Creación de una nueva intercara (germinación)**⁵³. La formación de una nueva interfase necesita franquear una barrera de energía elevada, por lo que se deben aportar grandes energías para que la nueva fase pueda nuclear. Es una de las etapas más difíciles.

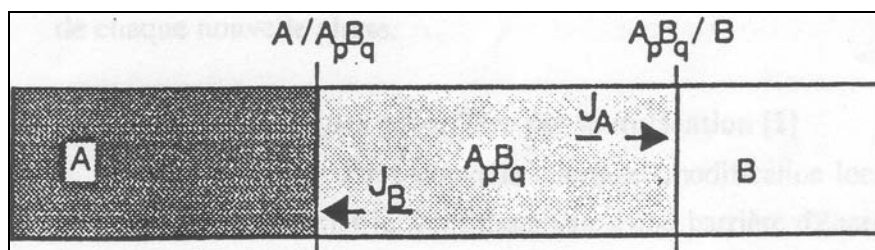


Fig . III – 1. Representación esquemática del crecimiento de una fase. J_A representa el flujo de átomos de A que llegan a la intercara $A_p B_q / B$ y J_B es el flujo de átomos de B que llegan a la intercara $A / A_p B_q$.

2. **La reacción química de A y B en las intercara**s, dando lugar a la formación de $A_p B_q$. Al principio su espesor es pequeño y varía linealmente con el tiempo⁵⁴.
3. **Desplazamiento de los átomos a través de $A_p B_q$ (difusión)**⁵⁵. Cuando el espesor aumenta, el crecimiento no está limitado sólo por la reactividad de la intercara sino por el número de átomos que llegan a la misma por unidad de tiempo. El espesor sigue una variación parabólica ($x^{1/2}$), característica de los procesos controlados por la difusión.

La principal particularidad de las reacciones en estado sólido de las películas delgadas, es la aparición secuencial de las fases, es decir, la primera fase debe alcanzar un espesor crítico antes que aparezca la segunda, y así sucesivamente. La nueva fase crece hasta que la anterior desaparece.

El espesor crítico depende de la cinética de difusión en la primera fase y de la cinética de reacción que controla la formación de la segunda fase. Si es del orden del espesor de la película, tendrá lugar una aparición secuencial de las fases^{56, 57, 58}. Las películas delgadas también presentan unas cinéticas de formación mucho más rápidas que cuando son material masivo⁵⁹. Hay fases estables que no aparecen, y, sin embargo, sí lo hacen otras metaestables⁶⁰. Los recocidos se hacen a bajas temperaturas para limitar las distancias de la difusión.

Las numerosas juntas de granos, juegan un papel importante en el mecanismo de difusión, se comportan como corto-circuitos, constituyen caminos de difusión más fáciles que la red cristalina. La gran densidad de juntas de grano y la alta difusividad a través de estos caminos explican la rapidez de las cinéticas de crecimiento.

El hecho de poder hacer variar el número de intercaras da la posibilidad de alargar nuestro campo de acción a la hora de fabricar amorfos, cristales o cuasicristales.

III - 2 PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

La estructura de las películas delgadas depende del método de preparación y de los parámetros del depósito. Estos parámetros son: velocidad, temperatura y gas residual.

Depende también del medio de transporte y del mecanismo, que actúan sobre la nucleación y el crecimiento de las películas delgadas.

En general altas velocidades de flujo se traducen en altas densidades de nucleación, coalescencia más temprana y pequeños tamaños de grano.

Velocidades más pequeñas permiten obtener orientaciones cristalográficas preferentes más fácilmente.

Hay tres tipos de crecimiento:

1. **Modelo de islas.** Se nuclean pequeños “clusters” y crecen. Inicialmente, cuando el enlace entre los átomos es más fuerte que hacia el sustrato, son partículas aisladas.
2. **Modelo de capas.** El enlace más fuerte de los átomos hacia el sustrato que entre sí, causa la formación inicial de una monocapa. Cuando el enlace entre capas disminuye, se produce el crecimiento capa a capa. Éste es el caso de los sistemas metal-metal o semiconductor-semiconductor.
3. **Modelo de capas + islas.** Se favorece el crecimiento de partículas en la parte superior de las dos primeras monocapas completadas. Se observa en sistemas metal-metal, semiconductor-semiconductor o gas-metal.

Los métodos más utilizados para la producción de películas delgadas son la evaporación y el sputtering. Mientras que en el primer método se producen átomos simples de poca energía cinética, en el segundo los átomos que se producen tienen una energía más alta y pueden interaccionar con el sustrato penetrando en el mismo o generando defectos.

III - 3

USO TECNOLÓGICO DE PELÍCULAS DELGADAS

Las películas delgadas pueden ser diseñadas para cumplir ciertos requerimientos tecnológicos, encontrando aplicaciones en campos como la microelectrónica (en un chip actual el 60 ó 70% puede estar ocupado por las metalizaciones), la óptica (recubrimientos protectores para sistemas ópticos, capas antirreflectantes para el IR), memorias magnéticas, etc..

IV-RECUBRIMIENTOS

IV – 1 RECUBRIMIENTOS. RAZONES PARA SU UTILIZACIÓN

Los requerimientos que se les exige últimamente a los materiales (resistencia a la temperatura, a atmósferas corrosivas, etc..), provoca una degradación más rápida de los mismos y, por tanto, solicitan una protección superficial más adecuada.

Por otro lado, se deben proteger los materiales en las zonas más proclives a que se produzca su degradación (corrosión, oxidación, desgaste, fricción, fatiga), que tiene lugar, fundamentalmente, en su superficie.

Todo esto hace que los recubrimientos sean cada vez más utilizados.

IV – 2 MATERIALES BARRERA

Son aquellos que depositados sobre un sustrato, dificultan la interacción química o física entre dos materiales o entre un material y el medio en que se encuentra.

Hay barreras térmicas, barreras a la oxidación y corrosión, barreras al desgaste o materiales antifricción y barreras de difusión.

IV – 2.1 BARRERAS TÉRMICAS

Las barreras térmicas impiden la transmisión del calor, permitiendo mantener un elevado gradiente de temperatura entre el material sustrato y el medio que actúa sobre él.

Mediante dichas barreras se mejora el rendimiento de los motores a temperaturas de gas más elevadas. Se pueden utilizar materiales menos costosos y sistemas de refrigeración más simples.

Permiten trabajar a temperaturas más altas, manteniendo el resto de los parámetros del motor, con lo que aumentará el período de vida de los elementos protegidos.

IV – 2.1.1 CONDICIONES DE UNA BARRERA TÉRMICA

Es deseable que una barrera térmica reúna las siguientes condiciones:

- ♦ *Resistencia a la oxidación y corrosión* en caliente del medio.
- ♦ *Impermeabilidad* al paso de los gases en la superficie del metal.
- ♦ *Estabilidad*, desde el punto de vista físico y microestructural, a altas temperaturas de operación.
- ♦ Tener una *dilatación térmica* próxima a la del sustrato.
- ♦ Presentar una buena *adherencia mecánica y química* frente al sustrato.
- ♦ Tener un mínimo de masa para evitar sobrepeso, y especialmente si va a ser aplicada en álabes móviles, para evitar problemas de fluencia.
- ♦ Presentar la mínima difusividad térmica para alcanzar los mayores valores de resistencia al paso del calor con espesores de recubrimiento más bajos.
- ♦ Ser resistentes a la erosión de las partículas que puedan ser ingeridas por el motor.

Todo ésto es difícil de conseguir con un solo material, lo que hace que generalmente se apliquen varios recubrimientos, que combinados reúnan el mayor número de las características citadas.

La degradación de los materiales barrera se produce por oxidación, corrosión, interdifusión recubrimiento/sustrato, interacciones mecánicas recubrimiento/sustrato y erosión.

IV – 3 SISTEMAS QUE TRABAJAN A ELEVADA TEMPERATURA

Hay muchos sistemas que trabajan a elevada temperatura, pero vamos a centrarnos en las turbinas de gas y en los componentes de las zonas calientes de las mismas.

Hay tres tipos de turbinas de gas:

- 1. Aeroturbinas**, que queman combustibles relativamente limpios, pero ingieren impurezas por el aire que aspiran.
- 2. Turbinas marinas**, el aire aspirado contiene sales.
- 3. Turbinas industriales**, que emplean combustibles de inferior calidad, el cual contiene azufre, vanadio y sodio, pero en este caso el aire aspirado puede ser filtrado.

Los álabes de rotores y estatores están sujetos a un régimen de ciclos térmicos, que empeora la magnitud de la degradación.

Los componentes de las turbinas que se emplean en zonas calientes, están hechos de superaleaciones base níquel o cobalto. Las últimas generaciones de turbinas operan a temperaturas del orden de 1350°C, mientras que las industriales lo hacen a unos 1150°C, debiendo ser enfriados los álabes hasta 850-900°C.

IV – 3.1 AEROTURBINAS

Se denominan aeroturbinas a los motores a reacción empleados en la aviación en los que uno de sus componentes esenciales es una turbina accionada por el gas resultante de la combustión de los combustibles de alimentación del motor con el aire que pasa a través del mismo.

En la Figura IV –1 se muestra un esquema de las secciones principales que constituyen una turbina de gas⁶¹.

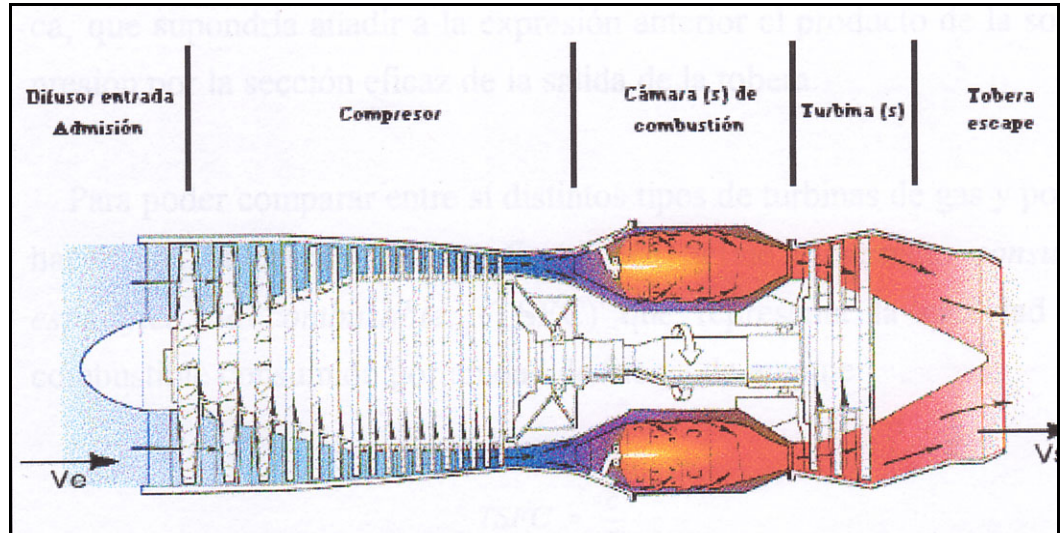


Fig. IV –1. Esquema de una turbina de gas, mostrando las partes principales de la misma. Las zonas representadas en rojo son las partes calientes del motor.

IV – 3.2 PRINCIPALES COMPONENTES DE LAS ZONAS CALIENTES DE LAS AEROTURBINAS

1. **Cámara de combustión.** En ella se producen las temperaturas más elevadas ($T > 1650^{\circ}\text{C}$), por lo que se requiere la utilización de camisas protectoras y un gran consumo de aire de refrigeración. Se utilizan recubrimientos tipo barrera térmica.
2. **Conductos de transición,** a través de los cuales, los gases calientes son canalizados hacia el estator del primer escalón de turbina. También aquí se utilizan recubrimientos de tipo barrera térmica.
3. **El estator del primer escalón** de turbina con la primera serie de álabes estacionarios. En esta zona el gas alcanza su mayor velocidad y la temperatura es muy elevada, por lo que el enfriamiento debe ser eficaz.

Deben tener una elevada resistencia a la corrosión y oxidación y también a la fatiga térmica.

4. **El rotor del primer escalón** de turbina con la primera serie de álabes rotatorios. Están sujetos a superiores tensiones que los estacionarios pero a temperaturas inferiores. Deben tener una buena resistencia a la corrosión y oxidación en caliente y a ser posible, disponer de un buen recubrimiento protector.
5. **Los estatores y rotores** de los siguientes escalones de turbina.
6. **Los discos** o ruedas del rotor de cada escalón de turbina a los cuales están sujetos los álabes rotatorios.
7. **La tobera** de escape de gases y la cámara de postcombustión. El gas que entra en esta última sección no incide directamente sobre las paredes y tiene una temperatura entre 550-800°C.

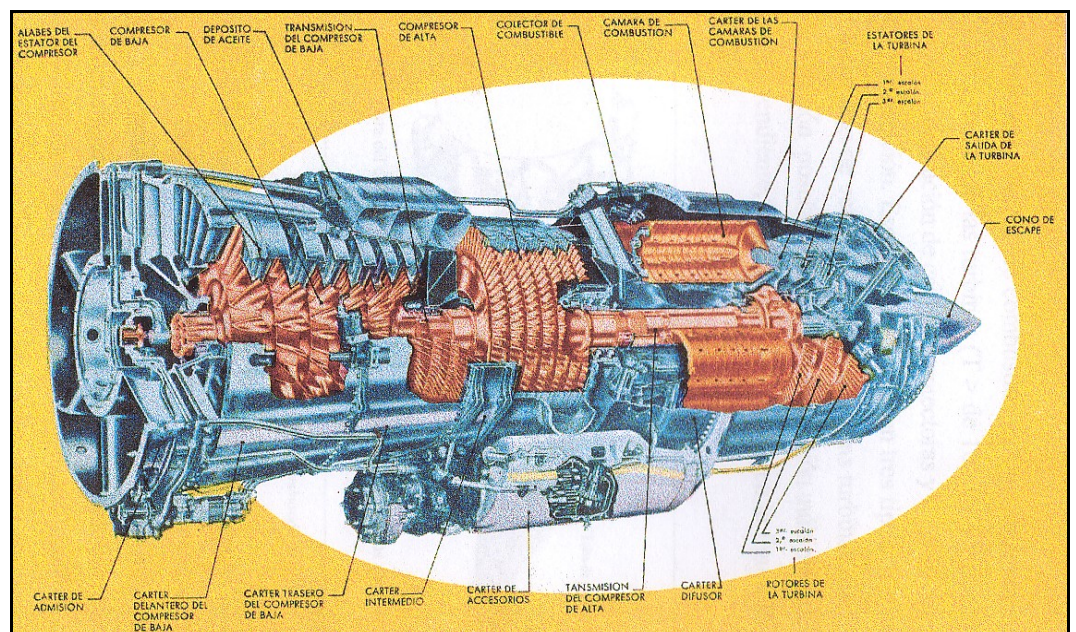


Fig. IV – 2. Esquema general de una turbina en el que se indican los nombres de los elementos más significativos.

IV – 4 RAZONES QUE JUSTIFICAN LA UTILIZACIÓN DE BARRERAS TÉRMICAS EN LAS TURBINAS

De todo lo anteriormente expuesto, se llega a la conclusión de que las barreras térmicas tienen un gran futuro en aviación por dos razones principales:

- Porque permiten un aumento del rendimiento de los motores, permitiendo incrementar la temperatura de los gases, sin aumentar los gastos de diseño.
- Porque aún trabajando a mayores temperaturas, se puede disminuir la temperatura de las partes metálicas de los motores de diseño actual, prolongando la vida en servicio de sus piezas críticas.

IV – 5 TIPOS DE BARRERAS TÉRMICAS UTILIZADAS

Una barrera térmica tradicional consta de una capa intermedia de carácter metálico, llamada de enlace, sobre la que se deposita una capa que constituye el recubrimiento cerámico externo. La capa cerámica es porosa, por lo que no impide el paso de oxígeno y otros gases corrosivos hasta la capa intermedia. Por esta razón, la capa intermedia debe ser resistente al medio además de servir de adaptación entre la capa de óxido y el sustrato⁶².

Los primeros recubrimientos cerámicos se desarrollaron a finales de la década de los 50⁶³. De los principales tipos que se evaluaron, los que tuvieron mayor éxito fueron la alúmina y la circona-cal aplicados por proyección por llama “flame spray”.

Aunque en la mayoría de los casos no se empleaba capa intermedia, algunos autores utilizaron molibdeno y nicromo para aplicaciones en atmósferas no oxidantes.

Debido al desarrollo del proceso de proyección por plasma, la calidad de estos materiales comenzó a mejorar y desde 1970 se aplicaron como barreras térmicas en conductos de transición y otros componentes metálicos de la sección caliente de las turbinas de gas comerciales⁶⁴, mediante proyección térmica por plasma.

A mediados de la década de los 70 comenzó el desarrollo de las barreras térmicas que se emplean hoy en día a partir de un tipo de recubrimiento elaborado en NASA – Lewis, que consistió en una capa intermedia de NiCrAlY y una capa porosa de zircona estabilizada con itria, ambas aplicadas por proyección por plasma⁶⁵.

Trabajos posteriores han permitido demostrar que la composición óptima de la capa cerámica es de 6 a 8% de itria^{66, 67, 68}.

A finales de la década de los 70, Pratt & Whitney comenzó a desarrollar un nuevo método de deposición, en el cual la zircona-itra se depositaba por EBPVD⁶⁹ (Deposición física en fase de vapor por haz de electrones). A mediados de los 80, después de superar todos los problemas en cuanto a la reproducibilidad de los resultados, se comenzaron a utilizar para proteger álabes de motores subsónicos.

Las capas cerámicas aplicadas por EBPVD, no son tan buenos aislantes térmicos como las aplicadas por proyección por plasma, y pueden ser menos duraderas en misiones que requieren menos ciclos térmicos⁶³. Por otro lado, la porosidad y agrietamiento de las barreras térmicas depositadas por proyección por plasma las hacen permeables a gases y líquidos y, por lo tanto, susceptibles a la corrosión. Por esta razón, se debe elegir el método más adecuado, dependiendo de la aplicación particular.

Actualmente, se utilizan espesores de 100 a 200 μm para la capa intermedia y de 150 a 300 μm para la cerámica.

Aunque el diseño de dos capas se ha ido optimizando a través de los años, no se ha logrado desarrollar ningún otro tipo de barreras térmicas distintas.

Hasta hace unos años, el uso de las barreras térmicas en el campo aeronáutico se limitaba a las cámaras de combustión, los conductos de transición y los álabes estacionarios, habiéndose aceptado también en los últimos años su empleo para la protección de los componentes rotatorios.

IV – 5 RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA

La proyección térmica es un término genérico para un grupo de procesos en que materiales metálicos, cerámicos, cermet y algunos materiales poliméricos, en forma de polvo, varilla o barra, son suministrados a una fuente energética (antorcha o cañón) en la que son calentados a una temperatura superior a su punto de fusión. Las gotas fundidas o semifundidas resultantes, son aceleradas por un flujo de gas portador y proyectadas hacia la superficie que va a ser recubierta, es decir, el sustrato.

Como resultado del impacto, las gotas se convierten en partículas laminares que se adhieren a la superficie, superponiéndose mientras se van solidificando.

El espesor total del recubrimiento se consigue dando múltiples pasadas sobre la superficie a recubrir.

El mecanismo de enlace se debe principalmente al anclaje mecánico entre las partículas y el sustrato rugoso, en caso de que no se emplee un tratamiento térmico de difusión.

La principal ventaja de este proceso es la amplia gama de materiales que se pueden utilizar para fabricar recubrimientos.

Otra ventaja importante es la posibilidad de aplicación sin un calentamiento significativo, lo que se traduce en que se puede aplicar el recubrimiento sobre el componente acabado.

La mayor desventaja es que sólo se puede aplicar sobre partes visibles a la antorcha, por lo que hay geometrías, como las de los orificios o partes internas, que por su inaccesibilidad, son imposibles de recubrir.

V – TÉCNICAS EMPLEADAS

V TÉCNICAS EMPLEADAS

Para la realización de este trabajo, se han empleado las siguientes técnicas:

V – 1 MICROSCOPIA

Es una técnica que permite ver lo que no es accesible a simple vista mediante elementos de amplificación adecuados.

Se puede emplear radiación luminosa (lupa, microscopio óptico) ó el bombardeo electrónico (microscopios electrónicos).

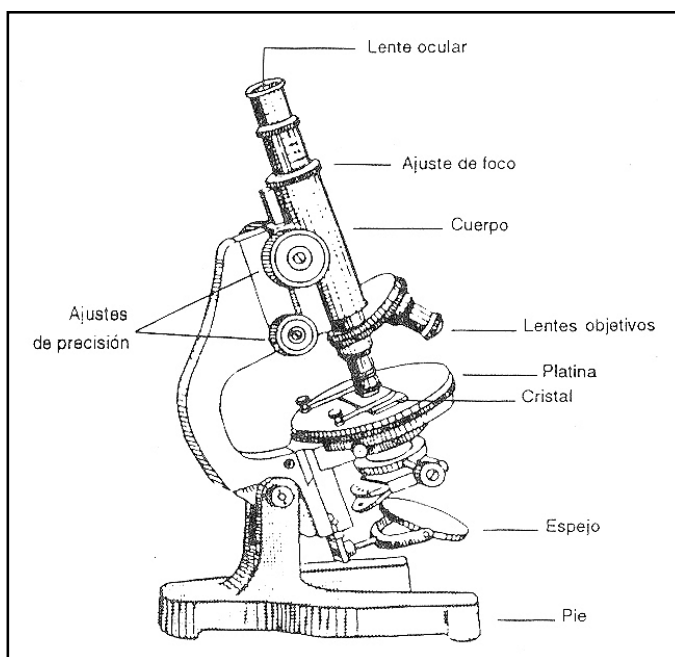


Fig. V – 1. Microscopio óptico

V – 1.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

El primer microscopio fue construido por el holandés Zacharias Janssen de Middleburg en 1590.

A través de diferentes lentes y mediante una luz monocromática, que tiene una longitud de onda, alrededor de 500 nm, podemos llegar a 1200 aumentos, con una resolución de 1 μm . Los componentes del mismo se muestran en la Figura V – 1. La trayectoria seguida por la luz, aparece en la Figura V –2.

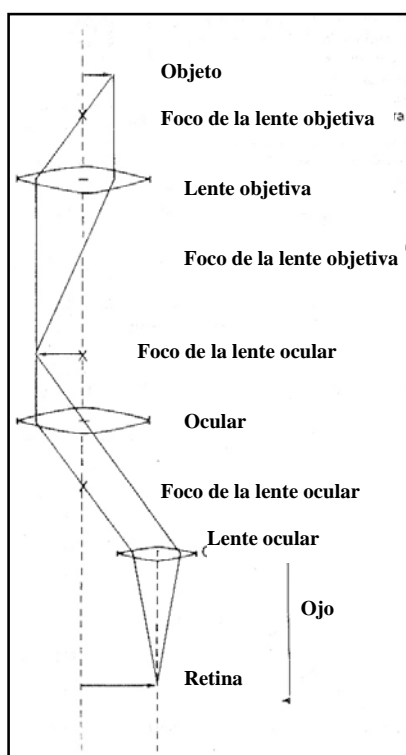


Fig. V – 2. Trayectoria seguida por la luz en el microscopio óptico.

El objetivo forma una imagen real, invertida y aumentada, del objeto que se coloca sobre el plano focal de la lente ocular. El ocular aumenta la imagen intermedia.

V - 1.2MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Los procesos físicos en los que se basan el diseño del microscopio electrónico y sus componentes, son los mismos que los de un microscopio óptico compuesto⁷⁰.

La diferencia estriba en que los electrónicos emplean electrones. Estos electrones se mueven a gran velocidad y tienen una pequeña longitud de onda (1-0.3 nm), por lo que no pueden ser focalizados por medios materiales con los que interaccionarían, perdiendo su energía. Las lentes, que en el microscopio óptico eran de vidrio, son sustituidas por lentes magnéticas (bobinas).

La amplificación de la imagen se lleva a cabo de la siguiente manera: la imagen que se produce en la lente objetiva, sirve para que la lente intermedia produzca una segunda imagen, que será amplificada por la lente proyectora, que dará lugar a la imagen final de la pantalla.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen: electrones secundarios, retrodispersados, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. Se puede observar en la Figura V - 3.

Los rayos secundarios y retrodispersados dan información de la superficie de la muestra permitiéndonos obtener una imagen topográfica de la misma. Los electrones absorbidos dan información de la resistividad de la muestra.

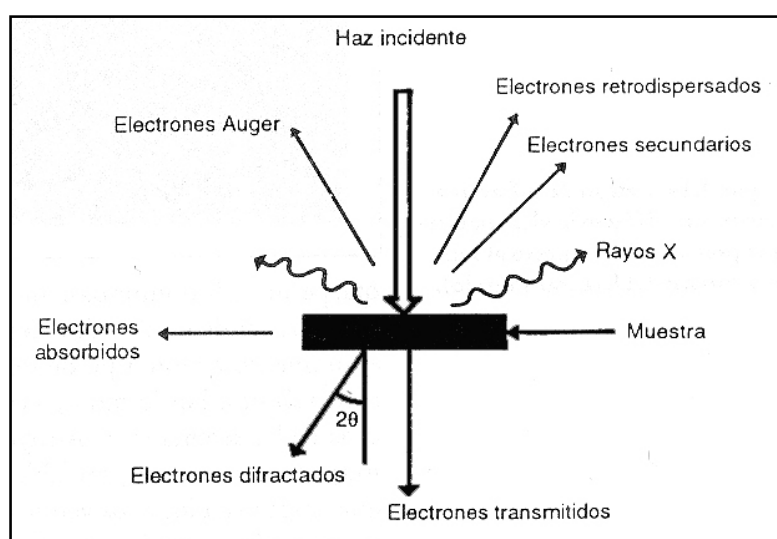


Fig. V - 3. Interacción del haz electrónico con la muestra.

Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química. Los que atraviesan la muestra pueden ser transmitidos, que pasan por ella sin desviarse y difractados, que se desvían de su dirección de incidencia.

V – 1.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Los rayos transmitidos y difractados son los que utiliza la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión.

Si se enfoca el plano imagen, se obtiene la imagen de la muestra. Si enfocamos el plano focal, lo que se observa es un conjunto de puntos luminosos producidos por el haz transmitido y los haces difractados, es el diagrama de difracción.

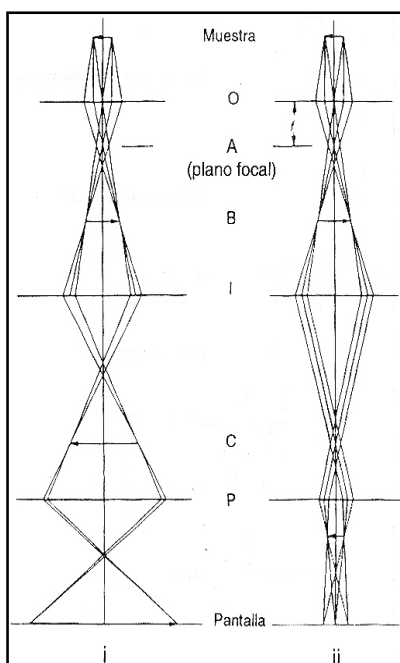


Figura V – 4. Trayectoria seguida por los electrones para formar una imagen (i) o un diagrama de difracción (ii) en el MET. Para formar el diagrama de difracción, la corriente de la lente intermedia (I) se reduce para hacer que el plano A, donde se forma el diagrama, sea el plano conjugado C, donde las lentes intermedias forman la imagen de la muestra. Las proyectoras, P, solamente amplifican la imagen o el diagrama de difracción. La lente objetiva se representa como O.

El estudio de estos diagramas nos permite dilucidar la estructura de la muestra.

Si la imagen se forma con el haz transmitido sin dispersión, ésta es oscura y de fondo brillante. Si se incluyen en la imagen electrones dispersados, ésta aparece brillante sobre fondo oscuro. La imagen se formará en campo claro y campo oscuro, respectivamente. Todo esto se puede observar en la Fig. V – 4.

La calidad de la imagen en un microscopio electrónico de transmisión viene determinada por la resolución y el contraste. Un haz de electrones, al atravesar una muestra, experimenta un proceso de dispersión debido a los átomos que la forman.

La interacción más intensa es la dispersión elástica debida a la interacción de Coulomb entre los electrones del haz y los núcleos atómicos. Esta dispersión es la principal responsable del contraste de las imágenes en materiales amorfos.

Además de esta dispersión, también tiene lugar otra que es inelástica y que es debida a la interacción de los electrones del haz con los electrones de los átomos de la muestra (se utiliza en la espectroscopía de pérdida de energías electrónicas).

Las inhomogeneidades presentes en la muestra hacen que estos procesos de dispersión elástica sean más acusados en unas zonas que en otras, por lo que la densidad electrónica es diferente y se traduce en diferente intensidad luminosa en la pantalla⁷¹. Ésto es el **contraste de amplitud**.

Los electrones dispersados inelásticamente pierden parte de su energía que se traduce en un aumento de longitud de onda. La interferencia entre la onda dispersada inelásticamente y la transmitida, da lugar al **contraste de fase**.

El contraste de la imagen que se obtiene en un microscopio de transmisión es el resultado de los dos anteriores. La proporción relativa entre estos dos contrastes viene controlada por el tamaño de apertura de la lente objetivo; cuanto menor es el diámetro, mayor es el contraste de amplitud. Si no se utiliza dicha apertura aparece un contraste de fase casi puro.

En el caso de cristales, la estructura periódica de los mismos hace que en determinadas condiciones, los planos cristalográficos de una familia, difracten de forma coherente la onda electrónica incidente.

Este fenómeno se denomina difracción, y para que ocurra se debe estar cerca de la posición de Bragg.

Si con el diafragma de objetivo se selecciona el haz transmitido y uno de los difractados, se obtendrá sobre la pantalla una imagen con contraste de difracción.

Un microscopio electrónico de transmisión se compone fundamentalmente de :

- **Un cañón de electrones**, con un filamento que puede ser de Wolframio o de LaB_6 , el cilindro de control o Wehnelt y el ánodo acelerador.

El filamento es la fuente de electrones que se emiten termoiónicamente. También se puede emplear un cañón de electrones basado en el efecto de emisión de campo, en el cual una punta suficientemente pequeña y en condiciones adecuadas de vacío, puede producir una emisión de densidad de corriente muy alta.

Se produce una concentración de electrones ("cross over") en un punto bajo el control del Wehnelt.

Las lentes. Las condensadoras, son las encargadas de enfocar el haz de electrones sobre la muestra. Son bobinas magnéticas.

La función de la lente objetiva es obtener la primera imagen ampliada de la muestra y es muy importante pues de ella depende el poder de resolución.

Posteriormente, por la acción de las lentes intermedias y proyectoras, se amplifica más la imagen y por fin se lleva hasta una pantalla fluorescente o placa fotográfica (Fig. V – 5).

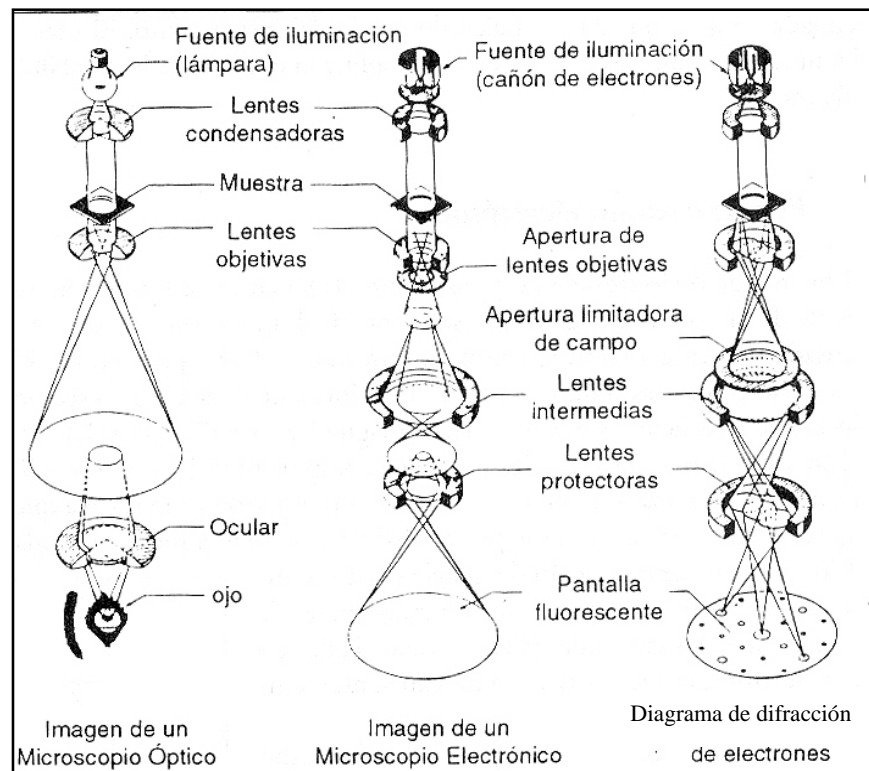


Fig.V – 5. Esquema de un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión.

V – 1.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El primer microscopio electrónico de barrido fue construido por el físico alemán Manfred von Ardenne en 1938.

Es una técnica que sirve para estudiar la superficie de la muestra. El esquema se muestra en la Fig. V – 6.

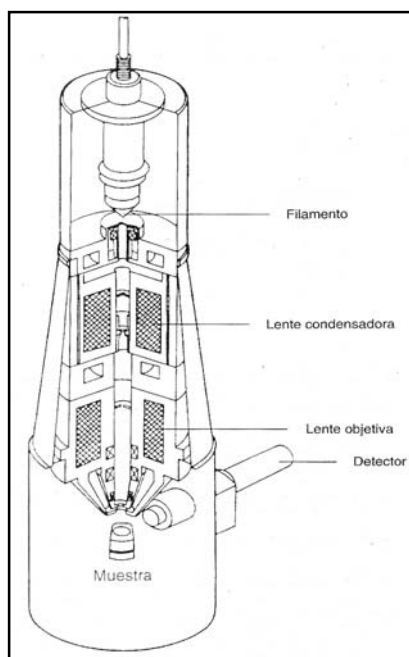


Fig. V – 6. Esquema de la columna de un microscopio electrónico de barrido.

La diferencia fundamental con la microscopía electrónica de transmisión es que se basa en el barrido de una muestra con un haz electrónico de pequeña sección y alta energía y se genera una imagen punto a punto de la misma. Se establece una correspondencia entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo de rayos catódicos (monitor de TV). Si se repite esto muchas veces, se llega a la imagen de la muestra⁷².

Consiste básicamente de una **columna** formada por el *cañón electrónico*, donde se encuentra un filamento, que puede ser de wolframio o de hexaboruro de lantano, el *circuito de control o Wehnelt* y el *ánodo acelerador*. En el cañón se produce el haz debido a la emisión de electrones por calentamiento del filamento (efecto termoiónico); estos electrones se someten a la acción de un potencial acelerador que se establece entre el filamento, que actúa como cátodo y el ánodo.

También se puede emplear un cañón de electrones basado en el efecto de emisión de campo, en el cual una punta suficientemente pequeña y en condiciones adecuadas de vacío, puede producir una emisión de densidad de corriente muy alta.

Una vez producido el haz, éste debe recorrer la distancia que le separa de la muestra y para que esto ocurra, la columna tiene que estar en un alto vacío. Formando parte de la columna se encuentran *las lentes electromagnéticas*, que tienen la posibilidad de variar la trayectoria de los electrones mediante un campo magnético. Son básicas en la calidad de la imagen obtenida. El haz recorre punto a punto una zona de la superficie de la muestra, que es inversamente proporcional a los aumentos, y forma la imagen. La densidad de corriente de la imagen depende del potencial acelerador, el brillo y de la divergencia del haz.

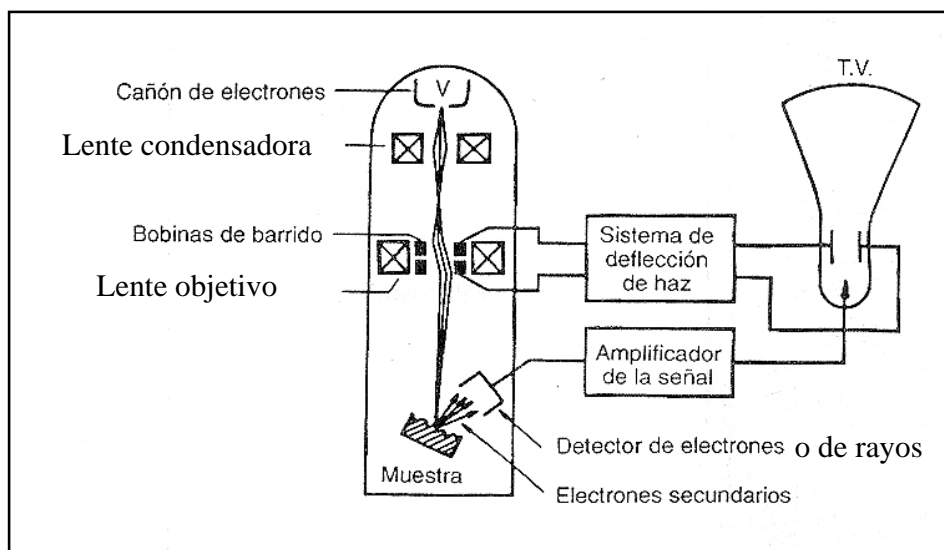


Fig. V – 7. Obtención de una imagen en el microscopio de barrido.

El poder de resolución del equipo es consecuencia del diámetro mínimo final del haz cuando incide sobre la muestra.

Si los rayos recogidos en el detector son los electrones secundarios, se obtiene la imagen topográfica de la muestra. Si se recogen los retrodispersados, se obtiene una imagen con información del número atómico de los elementos presentes en la muestra. Y si lo que se recoge es la radiación X, se obtiene un espectro analítico. El proceso de obtención de imagen se puede ver en la Fig. V – 7.

V – 1.3 ESPECTROMETRÍA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X (EDS)

Tanto el microscopio electrónico de barrido (MEB) como el microscopio electrónico de transmisión (MET), utilizan los rayos X que se producen cuando una muestra se somete a un bombardeo electrónico, para identificar los elementos presentes en la misma y determinar su concentración.

Ya se ha mencionado anteriormente como se producen y como son recogidos por el detector. Este detector es un cristal de Si(Li), conectado a un preamplificador, y montado sobre un tubo de cobre, por el que le llega nitrógeno líquido para evitar que se produzca ruido en la señal. Este conjunto está contenido en un recipiente en vacío y aislado de la columna por una ventana, generalmente de berilio, por la que penetran los rayos X emitidos por la muestra. Esta ventana absorbe los rayos menos energéticos, lo que impide que puedan ser analizados los elementos de número atómico inferior a 11. Algunos detectores poseen una ventana retráctil o de un polímero que permite analizar elementos a partir del berilio hasta el sodio. Debe estar orientado con respecto a la muestra para recoger el mayor número de rayos X procedente de la misma.

La dispersión de la energía de rayos X se produce de forma electrónica, utilizando un analizador multicanal.

Una parte importante de este analizador multicanal es el convertidor analógico-digital que transforma los impulsos eléctricos que le llegan del detector, en señales digitales, y los clasifica en una serie de canales de determinada altura.

Todos estos datos pasan a un registrador gráfico que nos da una especie de histograma donde está representado el número del canal en abscisas y el número de impulsos por canal en el eje de ordenadas. Ésto es lo que se denomina “un espectro”, que representa el número de cuentas por canal (eje de ordenadas) frente la energía correspondiente al canal (eje de abscisas).

Este es el espectro característico de la zona de muestra que estamos observando y de él se puede obtener un análisis cualitativo de los elementos presentes o un análisis cuantitativo que se puede realizar sin patrones, utilizando métodos que tienen en cuenta factores de corrección debido a la retrodispersión, absorción y fluorescencia (métodos ZAF) y métodos empíricos o con patrones construyendo curvas de calibrado y aplicando métodos empíricos de corrección.

V – 1.4 ESPECTROSCOPIA POR PÉRDIDA DE ENERGÍA DE LOS ELECTRONES (EELS)

Es una técnica que estudia la distribución energética de los electrones que han sido transmitidos al pasar a través de una muestra delgada. Proporciona un camino para identificar los elementos que están presentes en la muestra y su cantidad. También tiene la ventaja de poder detectar elementos de muy bajo número atómico, por debajo del berilio, lo que es imposible con la dispersión de energías de rayos X.

Cuando un haz de electrones interacciona con una muestra se producen choques elásticos e inelásticos, siendo estos últimos los que proporcionan mayor información. Mediante EELS se pueden estudiar los fenómenos que ocurren midiendo directamente la pérdida de energía o el momento de los electrones que se produce⁷⁴.

En esta técnica se mide la energía que han perdido los electrones que atraviesan la muestra. Por cada fotón generado de la radiación característica K de un átomo, hay un electrón que ha perdido energía correspondiente a este fotón. Esta energía es la energía de enlace del electrón y se denomina energía de absorción.

Para medir la energía se coloca en la parte inferior de la columna del microscopio un analizador de energía para electrones entre una apertura colectora y un detector de electrones. En el analizador, un campo magnético hace describir a los electrones trayectorias circulares de radios proporcionales a sus energías. La Figura V – 8 muestra un esquema de un espectrómetro EELS acoplado a un MET.

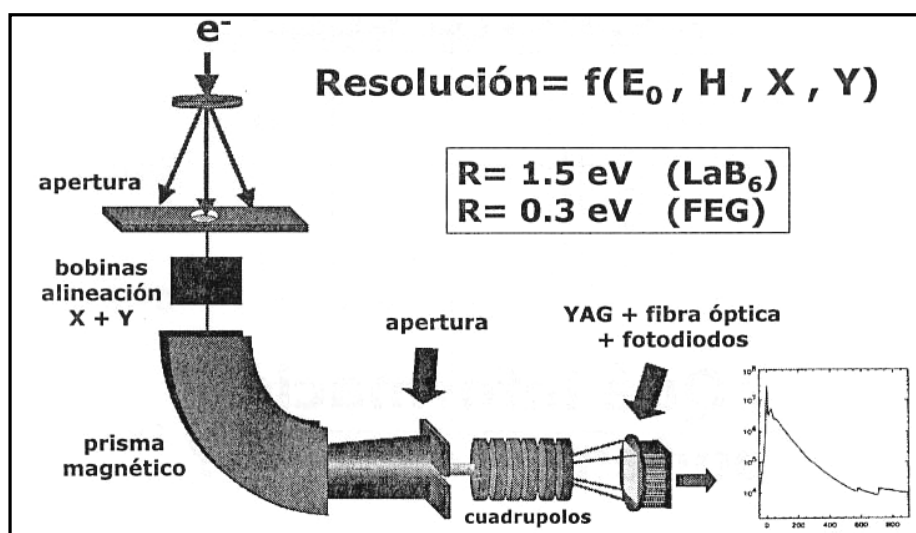


Fig. V – 8. Esquema de un espectrómetro EELS acoplado a un MET.

Un espectro EELS consta de una banda en la zona baja de energías que corresponde a los electrones que no han perdido energía o que han interactuado con los electrones de las bandas de valencia o de conducción, es lo que se denomina “zero loss”. A partir de esta banda el espectro es descendente con una serie de bordes de ionización superimpuestos que corresponden a las energías de los átomos ionizados⁷⁵. En la Figura V – 9 se muestra un espectro EELS.

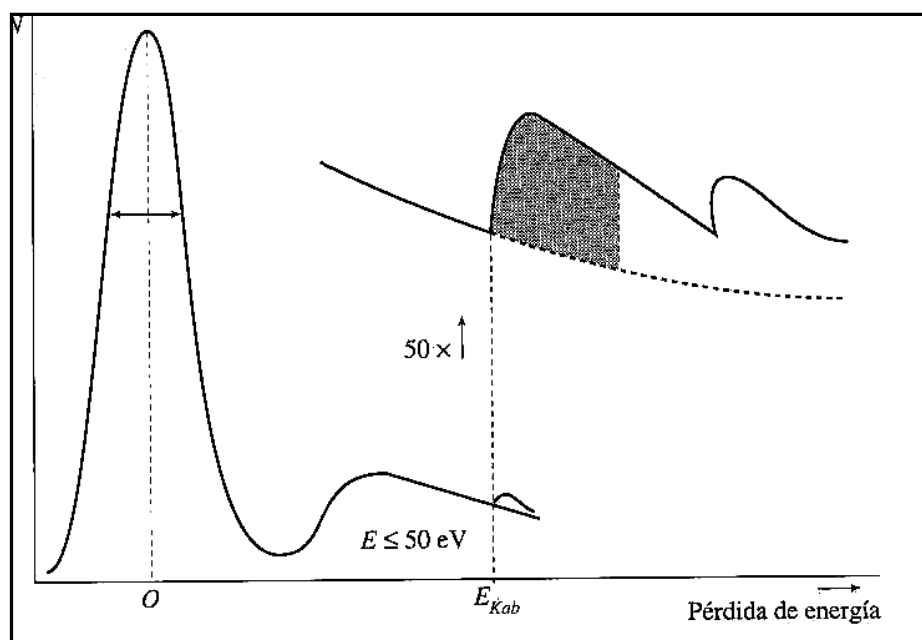


Fig. V – 9. Espectro característico de EELS.

Estos picos son los que interesan para el análisis. El espectro proporciona información sobre el enlace químico, la estructura molecular y la constante dieléctrica del material.

V – 2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Es una de las técnicas físicas más potentes para la resolución de problemas estructurales de la materia sólida ordenada o cuasiordenada. Proporciona una “fotografía” tridimensional del modelo químico en estudio, pudiendo extraer de él detalles de un gran significado físico-químico (distancias y ángulos de enlace, estado térmico vibracional de los átomos, estereoquímica absoluta, empaquetamiento cristalino, etc.).

Un difractómetro de polvo está constituido fundamentalmente por :

- **Generador de rayos X**, que suministra la potencia necesaria para que el tubo emita rayos X monocromáticos de alta intensidad.
- **Tubo de rayos X**, que consiste en un filamento donde se generan electrones que al incidir sobre el ánodo, provocan la emisión de la radiación.

Con el fin de que la radiación sea monocromática, el material del ánodo es un elemento puro.

La radiación sale del tubo por un ventana de berilio, transparente a los rayos X. Todo el conjunto está envuelto en una ampolla de vidrio en la que se hace vacío. La selección del tubo depende del tipo de muestra y del tipo de medidas a realizar.

- **Goniómetro**, es el elemento central del difractómetro, que por los movimientos que permiten pueden ser del tipo θ - 2θ , o θ - θ . El más habitual es el del tipo θ - 2θ , que incorpora dos giros coaxiales, uno para la muestra situada en el eje del mismo, y otro para el detector. Estos giros están acoplados de manera que si la muestra se desplaza un ángulo θ , el goniómetro recorre en el mismo tiempo un ángulo 2θ . El tubo permanece fijo.

- **Sistema de rendijas**, primaria y secundaria. La primera sirve para la focalización del haz sobre la muestra y la segunda es una limitadora del haz difractado que viene del detector. Algunos de los elementos ópticos se pueden modificar dependiendo de los resultados que se persigan.
- **Plataformas portamuestras**, que son dispositivos destinados a sustentar la muestra en el eje del goniómetro. Pueden incorporar accesorios de distinta naturaleza como, cámaras de temperatura, reactores, plataformas con rotaciones según diferentes ejes, etc..
- **Detector**, es el elemento encargado de la detección de la radiación difractada. Los que se utilizan actualmente son: Detector proporcional sellado de xenon, detector de centelleo, detector de estado sólido y detectores sensibles a la posición.
- **Sistema monocromatizador**, como la radiación que se obtiene de los tubos de rayos X no es totalmente monocromática, se incluyen dispositivos como filtros β o cristales monocromadores para corregirla. Permiten la transmisión específica de la radiación, absorbiendo o dispersando el resto de las emitidas.

Este esquema se puede observar en la Figura V – 10.

El proceso que tiene lugar es el siguiente⁷³: Si se utiliza una radiación monocromática se puede medir la radiación difractada que llega al detector en cada valor del ángulo 2θ , que se relaciona por la ecuación de Bragg con un espaciado d determinado.

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

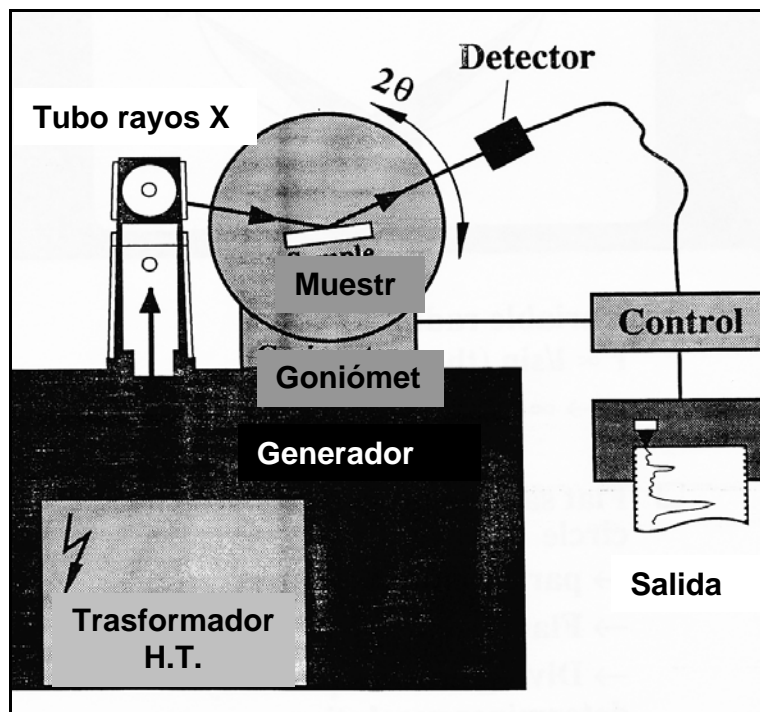


Fig. V- 10. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X.

Se obtienen los denominados diagramas de difracción o difractogramas que son una representación de la imagen de la estructura cristalina que se obtiene en el espacio recíproco.

La información contenida en el difractograma depende del fenómeno de difracción en sí y de la naturaleza de la muestra, así como del sistema empleado para detectarla, pudiendo ser:

- *Estructural*, es la información básica, ya que las posiciones e intensidades de las reflexiones dependen de la estructura de las fases presentes en la muestra;
- *Orden-desorden*,
- *Cualitativa*,

- *Cuantitativa,*
- *Estructura de agregados policristalinos* (tamaño de cristalito, textura y orientación preferente, tensiones residuales).

V – 3 ANÁLISIS TÉRMICO (AT)

El término Análisis Térmico (AT) se utiliza para describir una serie de técnicas analíticas experimentales. Todas ellas investigan el comportamiento de una sustancia en función *dinámica* de la temperatura. Por tanto, con las técnicas AT se mide alguna propiedad física de un material de forma continua en función de la temperatura; variando ésta de forma constante y controlada según un programa predeterminado.

Los métodos de análisis térmico son extremadamente versátiles en lo que concierne a sus posibles aplicaciones. Las muestras se pueden analizar en un amplio intervalo de temperaturas, utilizando programas térmicos muy variados, y también en condiciones isotermales.

En general, es suficiente muy poca cantidad de muestra, y ésta puede ser sólida, líquida, en forma de polvo, pastillas, láminas, fibras, etc. Se puede trabajar en diversas atmósferas y la manipulación no suele ser muy complicada.

Los efectos que produce el calor sobre un material pueden ser muy variados, y pueden modificar de manera drástica sus propiedades.

La medida de la variación de masa de una muestra al ser calentada constituye la base de la *Termogravimetría* (TG). Esta técnica nos permite conocer la variación de peso de la muestra en función de la temperatura o el tiempo.

La medida de las variaciones de energía constituye la base del *Análisis Térmico Diferencial* (ATD) y de la *Calorimetría Diferencial de Barrido* (DSC).

Ambas técnicas indican si la reacción que experimenta una sustancia es exotérmica o endotérmica, y también permiten evaluar la cantidad de calor involucrada en el proceso. El seguimiento de los cambios de dimensionalidad de un material con la temperatura constituye la base del *Análisis Termomecánico* (TMA). En la siguiente tabla se recogen las técnicas de análisis térmico más habituales.

Técnicas de análisis térmico más importantes.

Nombre	Abreviatura	Parámetro medido
<i>Termogravimetría</i>	TG	Masa de la muestra
<i>Análisis Térmico Diferencial</i>	ATD	Diferencia de temperatura entre muestra y referencia
<i>Calorimetría Diferencial de Barrido</i>	DSC	Calor aplicado a la muestra o a la referencia.

Los resultados obtenidos van a depender no solo de la propia muestra, sino también de las condiciones experimentales en las que se realice el análisis. Entre ellas se puede incluir la velocidad de calentamiento/enfriamiento, atmósfera, grado de compactación de la muestra, etc.

Ello hace que a veces sea complicado justificar y relacionar resultados que proceden de diferentes análisis. De ahí el interés de las denominadas técnicas de AT *simultáneo*, que permiten obtener datos sobre una misma muestra en idénticas condiciones experimentales, y son directamente comparables.

La conformación básica de un equipo de análisis térmico es la siguiente y se puede ver en la Figura V - 11:

- ♦ medidor de la propiedad física;
- ♦ horno con atmósfera controlada;
- ♦ programador de temperatura;
- ♦ registro.

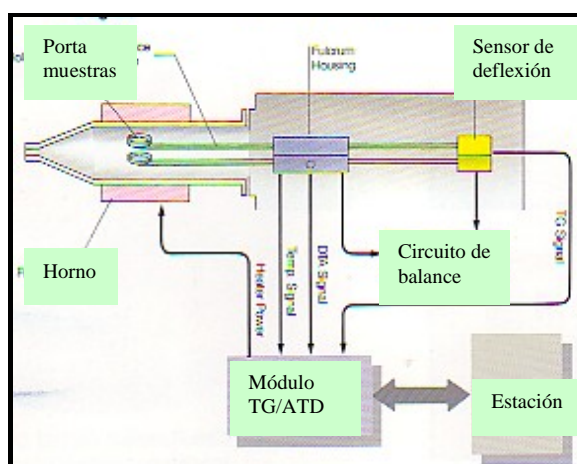


Fig. V – 11. Esquema de un equipo de análisis térmico.

V – 3.1 TERMOGRAVIMETRÍA (TG)

La termogravimetría es una técnica por la cual la masa de una sustancia se mide continuamente en función de la temperatura.

La curva TG suministra información sobre la *estabilidad térmica* y *composición de la muestra inicial*, de los *productos intermedios* que pudieran formarse y de la *composición del residuo*, si existe.

Sin embargo, transformaciones tales como fusión, cristalización o transición vítrea, que no implican variación en la masa de la muestra, no se verán reflejadas en una curva termogravimétrica.

En cambio, las reacciones que van acompañadas de variación de masa de la muestra, tales como descomposición, sublimación, reducción, sí podrán ser estudiadas por termogravimetría.

En cualquiera de los casos la pérdida es tan pequeña que su variación se mide con microbalanzas de alta precisión.

V – 3.2 ANALISIS TÉRMICO DIFERENCIAL(ATD)

El análisis térmico diferencial es una técnica en la cual se mide la diferencia de temperatura (ΔT) entre una muestra y una sustancia de referencia que es térmicamente inerte, mientras ambas están sometidas a un programa de calentamiento o enfriamiento controlado.

La diferencia de temperatura entre ambas (ΔT) se puede representar en función de la temperatura de la referencia o del horno, o bien respecto al tiempo. Todo ello se puede observar en la Figura V – 12.

El análisis térmico diferencial, como se ha dicho anteriormente, es una técnica en la que la temperatura de una muestra se compara con la de un material de referencia inerte durante un cambio de temperatura programado.

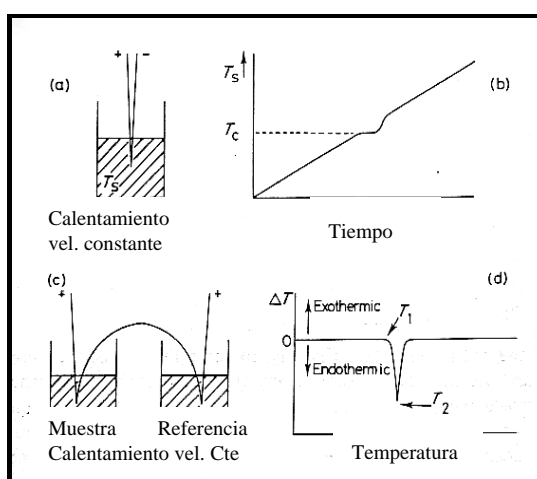


Fig. V – 12. El método ATD. b) resultados a partir del esquema señalado en a), d) resultados a partir de la disposición indicada en c).

La temperatura de la muestra y la de la referencia debe ser la misma hasta que un suceso térmico, tal como fusión, descomposición o cambio en la estructura del cristal, tiene lugar en la muestra. Si el cambio es endotérmico, la muestra se retrasa frente a la referencia y si es exotérmico, se adelanta. El empleo de un material conocido como referencia se debe a que hace más sensible el proceso ante cualquier acontecimiento térmico.

Los equipos comerciales de ATD trabajan en un margen de temperaturas de -190 a 1600°C . La cantidad de muestra suele ser pequeña, unos pocos miligramos, ya que así es menos probable tener problemas de gradientes térmicos dentro de la muestra. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento están en el margen de $1 - 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Las transformaciones indicadas corresponden a cambios de estado. Si una sustancia experimenta un cambio de fase cristalina puede tanto absorber como desprender energía, por tanto, el proceso puede ser endo o exotérmico.

Además de los cambios físicos, es importante tener en cuenta que los efectos térmicos pueden ser debidos también a reacciones químicas. Por tanto, una curva de ATD suministra información sobre las transformaciones que experimenta una sustancia frente a la temperatura. La información que obtenemos puede ser cualitativa y semi-cuantitativa.

La información *cualitativa* se deriva del hecho de que la forma y posición de los picos de una curva ATD de una sustancia obtenida en condiciones experimentales definidas, es característica de esa sustancia y, por tanto, se puede considerar casi como una “huella dactilar” de la misma. Ello permite que puedan ser utilizadas como un método para la identificación de muestras.

Las áreas de los máximos de una curva ATD nos pueden suministrar información acerca de los calores asociados a los procesos que lo originan. Esta es la principal aplicación *semi-cuantitativa* de las curvas de ATD.

Si un determinado proceso es endotérmico en calentamiento, debería ser exotérmico en el enfriamiento. En casos ideales, el mismo proceso en calentamiento y enfriamiento debería producirse a la misma temperatura. Esto no ocurre en la realidad ya que generalmente se observa histéresis, es decir, un cierto desplazamiento entre la temperatura del suceso en el calentamiento y enfriamiento.

Esta histéresis depende no sólo de la naturaleza del material y de los cambios estructurales implicados, como la rotura de fuertes enlaces, sino también de las condiciones experimentales, tales como las velocidades de calentamiento y enfriamiento.

V – 4 PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA

V - 4.1 FUNDAMENTO TEÓRICO DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA

Para generar un plasma, se deja fluir un gas, generalmente argón, aunque también puede utilizarse nitrógeno, hidrógeno o helio, entre un cátodo de wolframio y un ánodo de cobre refrigerado por agua.

Se hace saltar un arco eléctrico entre los dos electrodos utilizando una descarga de alta frecuencia y luego se mantiene mediante una corriente eléctrica, alimentando de esta manera el plasma. La Figura V – 13 muestra dicho proceso.

La proyección térmica por plasma se fundamenta en la producción de un arco eléctrico en una antorcha de plasma, generando altas temperaturas (superiores a 10000°K) y la ionización de un flujo de gas.

El material a proyectar es introducido en forma de polvo en el chorro del plasma, donde es fundido y acelerado hacia el sustrato a recubrir.

Las partículas impactan a gran velocidad con el mismo, donde por un proceso de rápida solidificación, van formando un recubrimiento con excelentes características de adherencia, cohesión y densidad interna.

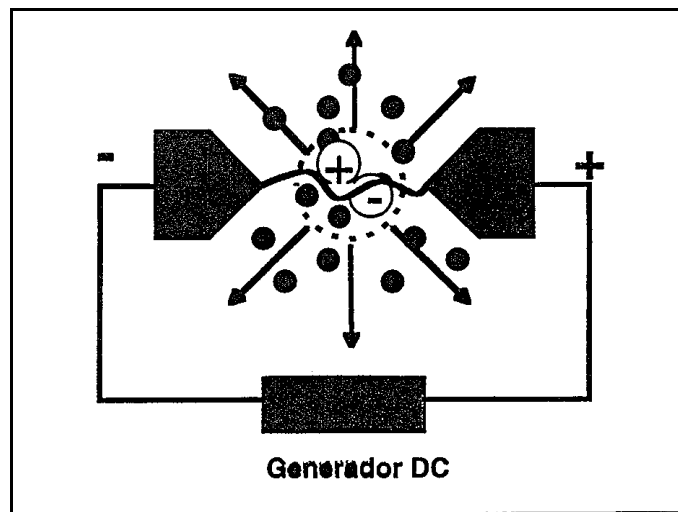


Fig. V – 13. Proceso de generación del plasma.

El proceso de proyección se puede llevar a cabo al aire, cuando el recubrimiento no se oxida; pero si resulta muy importante evitar la oxidación, se hace en atmósfera inerte y/o a baja presión.

V - 4.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCEDIMIENTO

- **Preparación superficial del sustrato.** Hay que crear una cierta rugosidad para que se produzca el anclaje.
- **Gas plasmágeno.** La naturaleza del gas utilizado afecta a la temperatura que alcanza el plasma y esto se traduce en un aumento de la velocidad de las partículas proyectadas, cuyo aumento permite fundir partículas refractarias a más alta velocidad.
- **Potencia del arco.** Controla la velocidad y la temperatura del plasma.
- **Tipo de antorcha.** La antorcha es la encargada de transformar la energía eléctrica en energía térmica y mecánica.

- **Distancia y ángulo de proyección.** Distancias grandes producen enfriamiento y pérdida de velocidad de las partículas, dando lugar a recubrimientos porosos. Si la distancia es pequeña, el problema puede ser el del calentamiento del sustrato e incluso su indeseable fusión. Hay que llegar a un compromiso.
- **Polvo.** Influye tanto la composición y tamaño del mismo, dependiendo de éste el tiempo de permanencia en el plasma para su fusión, y del caudal inyectado en la antorcha.

V - 4.3 VENTAJAS FRENTE A OTROS PROCESOS

- Más flexibilidad y menores costes que otras técnicas de proyección.
- Trabajando a bajas presiones se minimizan los problemas de ruido y emisión de partículas y se aumenta la velocidad de proyección consiguiéndose mayor energía cinética en el choque.
- La composición química del recubrimiento es prácticamente la misma que la del material de partida.
- Se obtienen recubrimientos libres de oxidación y con elevada densidad y adherencia.

V – 5 EVAPORADOR

Uno de los métodos más frecuentemente utilizados para la producción de películas delgadas de metales es el de la evaporación. Consiste en la formación de capas de material evaporado sobre un sustrato dentro de una campana de vacío (Figura V – 14).

Un evaporador consiste fundamentalmente de dos partes:

- **Un sistema de vacío**, que tiene como función principal la extracción del aire contenido en la cámara de vacío o campana. Siempre se realiza un vacío previo, 10^{-3} Torr, utilizando una bomba rotatoria. El vacío final, 10^{-5} Torr, se consigue con una bomba de difusión.
- **Una cámara de evaporación**, que para tener una mínima difusión de gases en sus paredes, está hecha de acero inoxidable. Tiene los dispositivos necesarios para medir el vacío alcanzado en términos de corriente o voltaje. Lleva instalados termopares en su interior para medir la temperatura.

Tiene instalados electrodos donde se pueden conectar hornos para colocar el material a evaporar. Los hornos se construyen con alambre de wolframio enrollado en una cerámica.

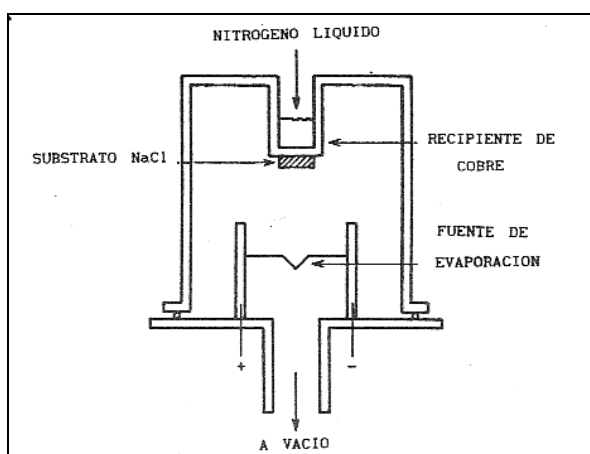


Fig. V- 14. Esquema del sistema de vacío utilizado para la evaporación.

El horno está conectado a una fuente corriente eléctrica que al pasar por el alambre hace que éste se ponga incandescente y, por tanto, se evapore la aleación.

En esta campana se ha adaptado un dedo frío, que permite tener un depósito de material a temperatura ambiente o a temperatura del nitrógeno líquido. El sustrato que se utiliza es un cristal de NaCl.

VI – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

VI TÉCNICAS EMPLEADAS

En este capítulo se va a exponer, en primer lugar, el tipo de materiales empleados como materias primas en el estudio, indicando los métodos de obtención de los mismos en el caso de que no sean materiales comerciales. A continuación, se hará una descripción de la técnica utilizada en la obtención de los recubrimientos y de los parámetros empleados. También se explicará la forma de preparar películas delgadas. Por último, se indicarán los métodos de preparación de las muestras así como las técnicas utilizadas para su caracterización.

VI – 1 MATERIALES A ESTUDIAR

Se ha empleado como material de estudio la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, aproximante cuasicristalino decagonal, con propiedades típicas de una barrera térmica, es decir, baja conductividad térmica, buena resistencia a la oxidación y a la corrosión en caliente.

Este material ha sido proporcionado por SNMI (Société Nouvelle de Metallisation Industriel) en forma de polvo con un tamaño de grano de 25-63 μm , obtenido por atomización en vacío.

VI – 1.1 RECEPCIÓN DEL MATERIAL

A la recepción del mismo se realizó un análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica para verificar su composición química.

Para determinar la distribución del tamaño de las partículas se ha llevado a cabo un análisis granulométrico de acuerdo con la norma ASTM B214.

En general, el polvo seleccionado cumplía con las especificaciones dadas por el fabricante.

VI- 1.2 OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA**VI - 1.2.1 PROCEDIMIENTO OPERATIVO DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA**

El procedimiento de proyección térmica por plasma en baja presión (LPPS, Low Pressure Plasma Spray), consta de las siguientes etapas:

- **Preparación superficial del sustrato.** El tratamiento superficial, en un principio, consistió en un chorreado con corindón seguido de una limpieza con acetona en baño de ultrasonidos. Luego se suprimió el chorreado por quedar restos de corindón incrustados en el material.
- **Colocación del sustrato sobre el útil de proyección.** El útil de proyección consiste en una mesa portamuestras (Figura VI – 1) con dos grados de libertad. Sobre la mesa se desplazan unos gatos en los que se fijan las piezas a proyectar, que se sitúan a una distancia entre sí lo suficientemente grande como para permitir el movimiento en su entorno. El conjunto mesa-brazo es desplazado por medio de unos raíles, dentro de la cámara de vacío donde se hace la proyección.
- **Obtención de vacío en la cámara de proyección** (1 Pa).
- **Selección y obtención de la presión de trabajo.**
- **Prelimpieza y precalentamiento del sustrato mediante arco transferido.** Ésto es posible debido a que se trabaja en vacío o en gas inerte. Una vez alcanzada la presión de trabajo, se seleccionan mediante el programa de control, los parámetros adecuados del arco transferido (arco con el que se genera un plasma eléctrico entre pistola de proyección y muestra).

Suele ser, generalmente de 1A de intensidad, para llevar a cabo la prelimpieza (pieza conectada a polo negativo) y precalentamiento (pieza conectada al polo positivo).

La temperatura de la pieza se controla mediante un pirómetro óptico de infrarrojos a través de una ventana de la cámara de vacío.

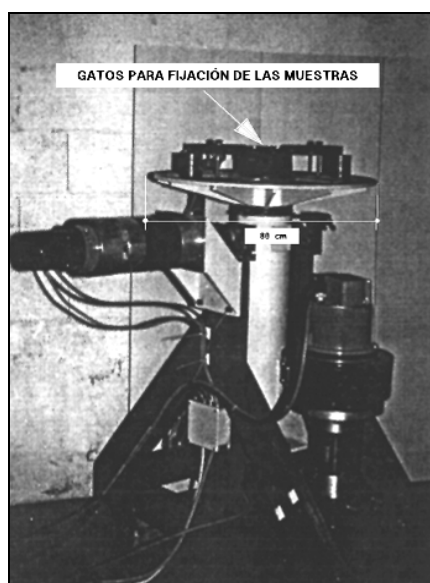


Fig. VI – 1. Mesa portamuestras usada como útil de proyección

- **Proyección del recubrimiento.** La proyección de los polvos cuasicristalinos se ha realizado mediante un equipo de proyección térmica por plasma.

Los elementos básicos de la instalación son los siguientes (Figura VI – 2):

1. Equipo de proyección.
2. Conjunto robotizado brazo-soporte de muestra, desplazable.
3. Cámara insonorizada de proyección a presión atmosférica.
4. Cámara de vacío para proyección en atmósfera controlada.

1. Equipo de proyección

Consta de las siguientes unidades:

- *Generador de corriente continua*, que suministra a la antorcha una corriente estable.
- *Armario de plasma proyectado*, es el centro de control de la unidad de proyección por plasma y contiene todos los elementos necesarios para el buen funcionamiento de los circuitos eléctricos y de gas. Es capaz de actuar sobre la alimentación de los polvos, los flujos de gases plasmágenos y portadores y sobre el circuito de refrigeración. Está compuesto por dos células, una para el circuito eléctrico y otra para el circuito de gas.

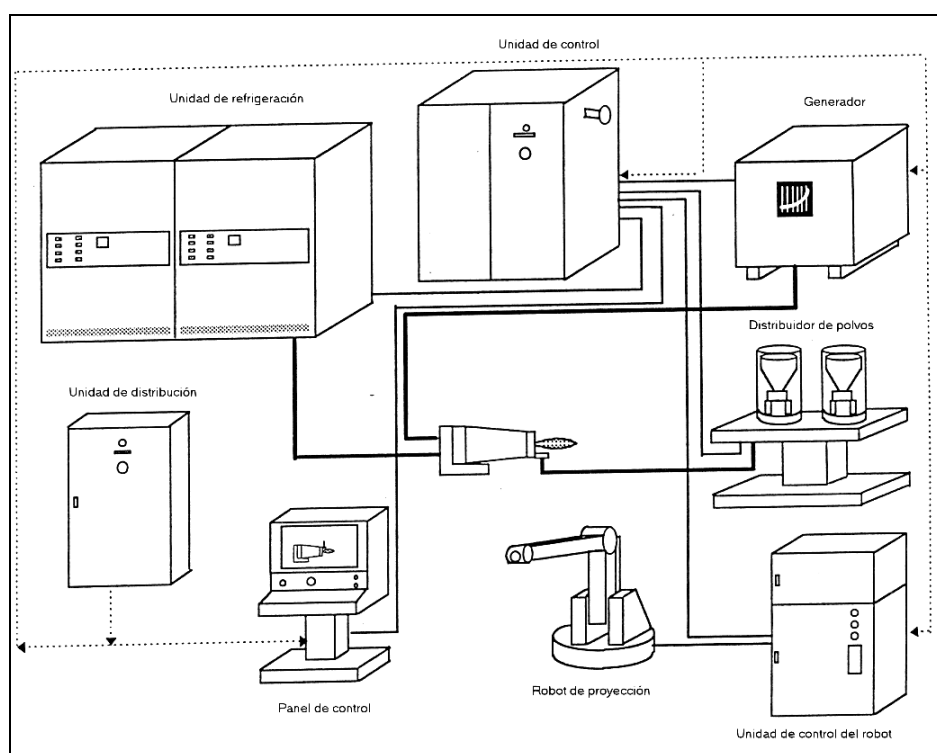


Fig. VI-2. Croquis con los elementos básicos de la instalación del plasma instalado en el INTA.

- *Antorcha*, que puede admitir una intensidad de 800 A y una tensión de 75 V, puede trabajar con todo tipo de gases generadores de plasma (Figura VI –3). El gas generador de plasma (J), penetra en la antorcha y se distribuye por la cámara de expansión (D), de donde sale y llega al espacio anular cátodo-ánodo(C), donde se ioniza gracias al arco y campo eléctrico existentes.

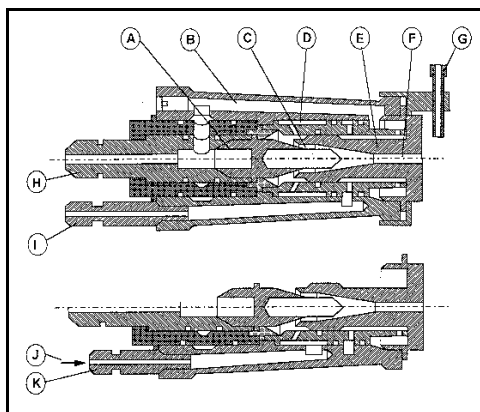


Fig. VI –3. Croquis de la sección longitudinal de la antorcha.

El gas plasmágeno, fuertemente calentado y acelerado, bajo el efecto de la expansión causada por el importante incremento de la temperatura, es dirigido hacia el orificio cilíndrico (F) del ánodo (E). El polvo a proyectar se introduce en (G) mediante un inyector en la columna del plasma, donde posteriormente se funde y acelera hacia el sustrato.

- *Distribuidor de polvo*, que permite la utilización de dos tipos de polvo diferentes de manera sucesiva o simultánea, lo que posibilita la obtención de recubrimientos graduales de composiciones variables. La granulometría admitida por el distribuidor está comprendida entre 5 y 200 μm .

El distribuidor asegura tres funciones: almacenamiento del polvo, dosificación y transporte. El polvo se transporta por argón.

- *Unidad de control*, que realiza el control y la programación de todos los demás elementos de la instalación.

2. Conjunto robotizado brazo-soporte

Está compuesto por un robot de cinco ejes (Figura VI –4) asociado a una mesa giratoria de dos ejes y velocidad controlada de giro.

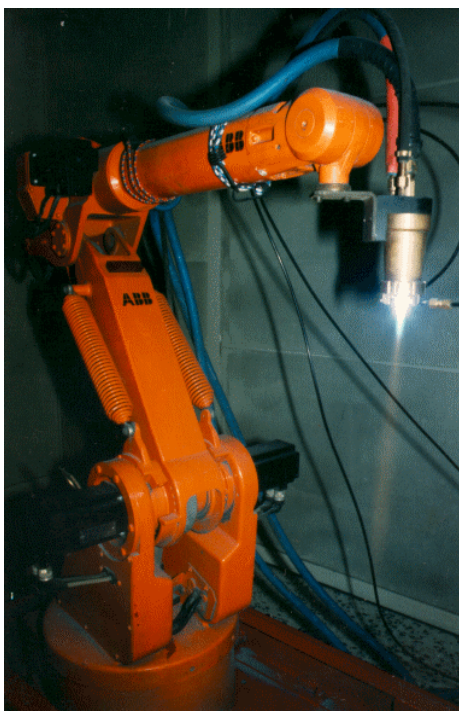


Fig. VI – 4 *Robot de proyección.*

3. Cámara insonorizada

Permite el alojamiento en su interior del conjunto robot-mesa giratoria y la visualización del conjunto durante la proyección.

Tiene un sistema controlado de aspiración-filtración del polvo en el aire y una alta insonorización.

4. Cámara de vacío

La cámara de vacío tiene las dimensiones para alojar en su interior al conjunto robotizado con la pieza y elementos de proyección (Figura V – 5). Puede trabajar entre 1 y 20 Kpa.

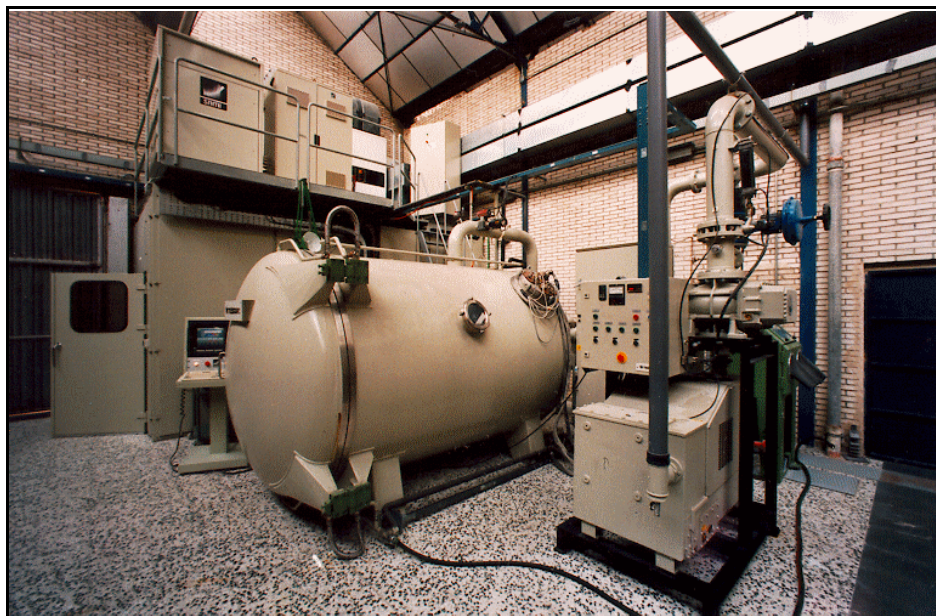


Fig. VI – 5. Cámara de vacío y vista general del conjunto de la instalación.

VI – 1.2.2 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROYECCIÓN

Nuestro objetivo era obtener depósitos mediante la proyección térmica por plasma de aproximadamente 300 μm con la mayor calidad posible, es decir, lo más homogéneo posible, conservativo en cuanto a la composición del polvo original, libre de porosidad y con una buena adherencia al sustrato.

Después de varios ensayos realizados en aire, se comprobó que la adherencia no cumplía los requerimientos requeridos, por lo que se realizaron proyecciones a presión reducida (20kPa) en atmósfera residual de argón.

En estas condiciones, al no existir riesgo de oxidación, como ya se ha indicado, se puede utilizar el arco transferido tanto para limpiar la probeta antes de iniciarse el proceso de recubrimiento, como para aumentar la temperatura del sustrato antes de efectuar la proyección, mejorándose así la adherencia.

En la proyección a presión reducida la velocidad de las partículas es mucho más alta, pudiendo llegar a alcanzar valores próximos al match, lo que se traduce en depósitos más compactos y homogéneos, con valores de porosidad menores que los correspondientes a proyecciones realizadas a presión ordinaria.

Por otro lado, la transferencia de calor es más reducida, siendo preciso trabajar a intensidades del generador principal más altas para conseguir una buena fusión de las partículas.

Manteniendo la distancia de proyección en 100 mm, con una intensidad del generador principal de 800 A y dando tres pasadas con la antorcha, se consigue una temperatura en el sustrato de 950°C lo que se traduce en unos depósitos de 300 μm de espesor y de buena calidad, exento de porosidades bastante homogéneo y con una buena adherencia al sustrato.

VI – 1.3 OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

Las películas delgadas presentan la propiedad de que como una de sus dimensiones es muy pequeña, del orden de nm, su comportamiento físico es distinto al volumétrico.

El método que se ha empleado ha sido la evaporación de los polvos de cuasicristal sobre un sustrato, que en nuestro caso fue un cristal de NaCl.

Para la obtención de la película delgada se emplea un evaporador con un sistema de vacío que consigue hasta 10^{-5} Torr y la presencia dentro de la campana de un dedo frío para la obtención de estructuras amorfas.

El proceso se ha realizado en las instalaciones del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México y consiste en depositar polvo en un cestillo hecho de hilo de W y Mo por donde se hace pasar corriente eléctrica.

Para obtener la película, el filamento se pone incandescente y hace que el polvo de cuasicristal se evapore y se deposite sobre un cristal de NaCl colocado en el dedo frío de la campana.

Previamente, el cristal de NaCl fue enfriado a temperatura del nitrógeno líquido con la finalidad de conseguir una solidificación instantánea que permitiera obtener estructuras amorfas. El espesor de la película se controla por la cantidad de masa que se evapora.

Se obtuvieron películas de 50 nm de espesor que se separaron fácilmente disolviendo la sal en agua.

VI - 2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

VI – 2.1. ANÁLISIS QUÍMICO

En primer lugar, los polvos cuasicristalinos han sido analizados químicamente por **Espectrofotometría de Absorción Atómica** en un espectrofotómetro **PYE UNICAM** de la serie 9000, que se encuentra en los laboratorios del INTA. Se han seguido los métodos adecuados para cada elemento.

VI – 2.2 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La identificación de la estructura cristalina se ha hecho con un **difractómetro** de la firma **PHILIPS** (Figura VI –7) que se encuentra en los laboratorios del INTA, constituido por un goniómetro, una unidad electrónica de control, un detector proporcional de Xe y un generador de alta tensión para la excitación de la radiación K_{α} del Co.

Las muestras a estudiar se situaban en el interior del goniómetro montadas en el portamuestras, directamente o preparando una pastilla por compactación de los polvos mediante prensado.

En el caso de muestras de sustrato recubierto, se prepararon probetas con las dimensiones del portamuestras.

Cuando las muestras se trataban térmicamente, debido a la difusión del recubrimiento en el sustrato y viceversa, se formaban diferentes capas, que para ser estudiadas sin interferencia del resto se siguió el siguiente procedimiento:

Se cortó la probeta por la mitad, se preparó metalográficamente en disposición transversal, para controlar el espesor de las capas, se analizó su superficie, luego se fue eliminando la capa exterior, controlando su espesor en el corte transversal y se fue analizando la superficie hasta llegar al sustrato.

Para estudiar la evolución de los materiales policristalinos con la temperatura a la que van a ser tratados, se utilizó **un difractómetro de rayos X para alta temperatura** de la firma **PHILIPS**, que se encuentra en el Servicio de Difracción de Rayos-X de la Universidad Complutense de Madrid. En este caso se obtenía un difractograma cada 50°C de aumento de temperatura.

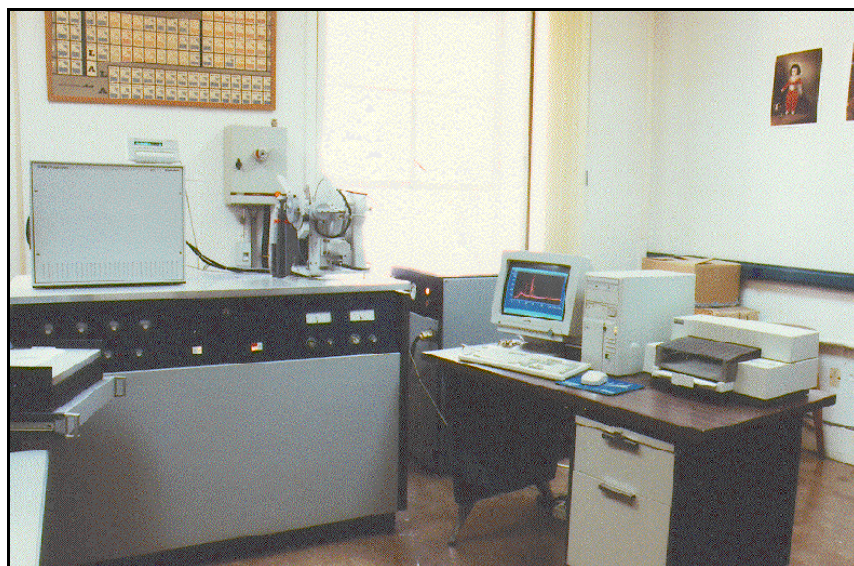


Fig. VI – 7. *Difractómetro de Rayos-X del INTA.*

V – 2.3 ANÁLISIS TÉRMICO (AT)

Con el fin de saber los cambios de fase que se han ido produciendo con el tratamiento térmico se ha utilizado la técnica de **Análisis Térmico (TG/ATD)**, de la marca **Seiko**, modelo **TG/DTA 320**, equipo que se encuentra en el Instituto de Materiales del CSIC. Se puede ver en la Figura VI – 8.



Fig. VI – 8. Equipo de análisis térmico (TG/ATD).

Este equipo trabaja desde temperatura ambiente hasta 1500°C. En nuestro caso, debido a que la muestra tiene un punto de fusión de alrededor de 1200°C, se calentó hasta 1100°C. Se utilizó como material de referencia alúmina realizándose el calentamiento a una velocidad de 5°C/min y con un flujo de nitrógeno de 100ml/min.

Se puede obtener información simultánea tanto de la pérdida como de la ganancia de peso, así como debido a que mide la diferencia de temperatura entre la muestra estudiada y un material inerte de referencia, las variaciones que se producen en la estructura del material (fusiones, cambios de fase, etc...).

VI – 2.4 TÉCNICAS INSTRUMENTALES DE OBSERVACIÓN MICROESTRUCTURAL**VI – 2.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA**

Para el estudio metalográfico se empleó un **microscopio óptico LEITZ MM6**, que consta de una cámara de vídeo y un analizador de imagen.

VI – 2.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Para observaciones más detalladas o microanálisis de constituyentes se ha empleado un **microscopio electrónico de barrido, JEOL** modelo JSM-840, equipado con un **microanalizador EDS** de la marca **KEVEX** (Figura VI – 9).

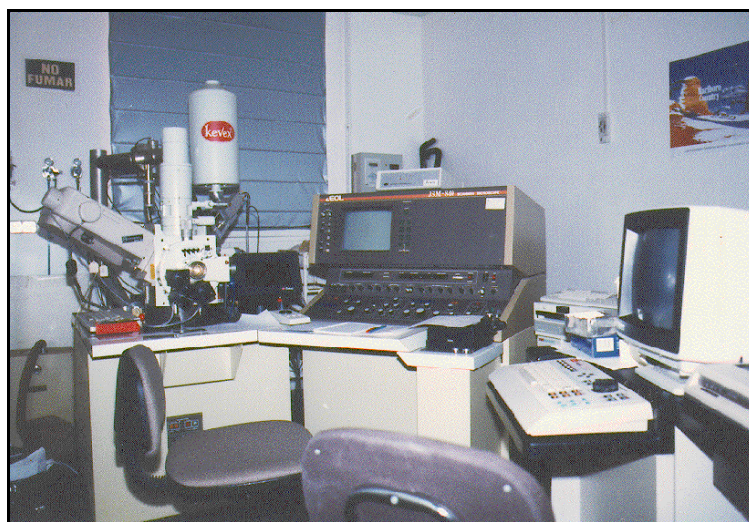


Fig. VI – 9. *Microscopio electrónico de barrido del INTA.*

La adquisición, procesamiento y cuantificación de los datos analíticos se realiza por medio de un software específico desarrollado por **RÖNTEC** y que también incluye análisis de imagen.

También se utilizó un equipo **JEOL**, modelo 5200, que se encuentra en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México (IFUNAM), y un equipo **PHILIPS**, modelo XL30, que cuenta con un detector de la marca **NORAN**, que se encuentra en el ININ (México).

VI – 2.4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

La caracterización microestructural se ha hecho con un **microscopio electrónico de transmisión PHILIPS**, modelo CM20 TEM/STEM de 200 KV y una resolución teórica de 0.24 nm (Figura VI – 10), equipado con un sistema de microanálisis por dispersión de energías (**EDS**), de la marca **EDAX** y con un espectrómetro por pérdida de energías (**PEELS**) de la marca **GATAN**.

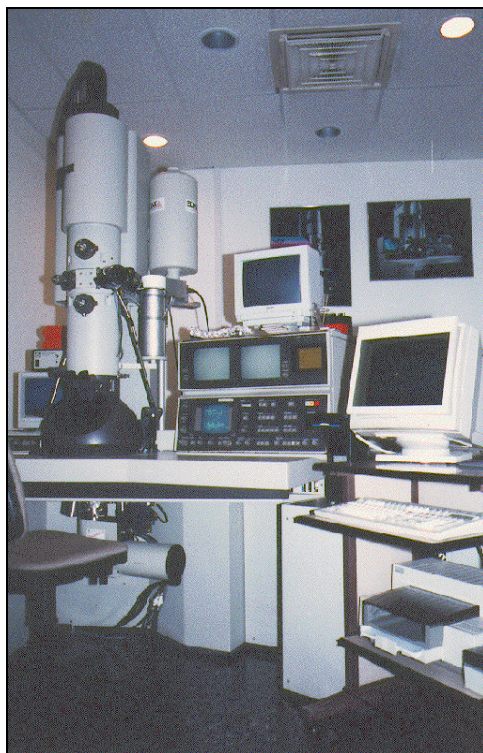


Fig- VI –10. Microscopio electrónico de transmisión del INTA:

Cuenta con todos los programas informáticos necesarios para la adquisición, procesado y cuantificación de los datos analíticos, así como también un sistema de análisis de imagen. Asimismo se utilizó un equipo **JEOL**, modelo 100CX, que cuenta con un portamuestras de calentamiento para realizar experimentos in situ, y un equipo **JEOL**, modelo 4000EX, para la observación de las muestras en alta resolución. Tiene una resolución de 0.17 nm. Se encuentran en el IFUNAM de México.

VI – 2.5 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA LA OBSERVACIÓN MEDIANTE EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN

La preparación de las muestras para su observación en el microscopio es diferente según la naturaleza de las mismas.

Si partimos de un polvo, sólo tenemos que conseguir partículas del mismo pequeñas y lo más finas que se pueda. Esto se consigue machacando el polvo en un mortero de ágata. Se dispersa el polvo en un disolvente, alcohol ó acetona y se deposita sobre una rejilla de cobre previamente recubierta de Fomvar con pequeños orificios y recubierta a su vez con una película de grafito para darle resistencia.

Si tenemos que estudiar una película delgada, sólo tendremos que cortar con un bisturí una muestra de las dimensiones idóneas a las del portamuestras de calentamiento del microscopio.

Si la muestra es un recubrimiento, y éste es de aproximadamente 300 micras, se debe conseguir una superficie útil del mismo lo más grande posible por lo que se utiliza el método de sección transversal⁷⁶ (“cross section”), que consiste en pegar por la parte transversal dos muestras.

Para ello, si la dimensión del portamuestras es de 3 mm., se cortan tiras de 2.5 mm. de ancho y 1.2 mm. de espesor (en este espesor está comprendido el recubrimiento). Se pegan dos tiras iguales por la parte del recubrimiento con Araldit y se obtiene una probeta de 2.5 x 2.5 x la longitud de partida.

Una vez obtenida esta muestra, se cortan transversalmente probetas de 1 mm de espesor y se desbastan hasta 500 micras, para posteriormente ir puliendo con lijas de agua de carburo de silicio empezando por tamaño de grano 600 y terminando en 1200, hasta conseguir un espesor de unas 100 micras. Posteriormente se pule hasta brillo especular con pasta de diamante.

Todo el proceso se puede ver en la Figura VI –11.

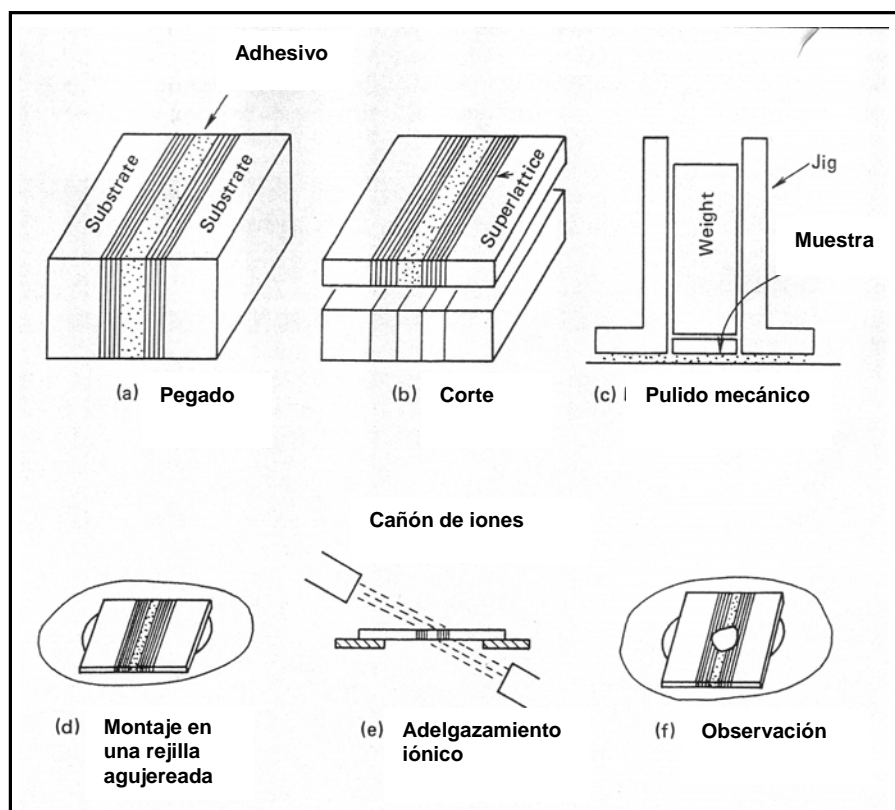


Fig. VI – 11. Proceso de obtención de una muestra de recubrimiento por el método de sección transversal ("cross section") para su estudio por MET.

VI – 2.5.1 ADELGAZAMIENTO POR BOMBARDEO IÓNICO

Una vez conseguida la probeta, como se ha descrito en el apartado anterior, se introduce en un equipo de **adelgazamiento por bombardeo iónico GATAN** Dual Ion Mill, modelo 600, Figura VI –12, para conseguir eliminar partículas de la muestra hasta su perforación, que debe coincidir con la zona del recubrimiento que queremos estudiar.

Este equipo tiene un dispositivo láser para detección del tamaño del agujero producido. Este tamaño se ha fijado previamente para que cuando sea alcanzado, se produzca el corte del proceso.

Esta técnica se basa en hacer incidir sobre la superficie de la muestra iones de argón para conseguir arrancar átomos del material por el propio bombardeo. Se debe alcanzar un vacío del orden de 10^{-6} torr. La velocidad de bombardeo depende del flujo y velocidad de las partículas incidentes, del ángulo de incidencia, de la masa relativa de los átomos de la muestra y de las partículas incidentes y de la energía de cohesión de los átomos.

Para obtener una muestra en buenas condiciones y con amplias superficies adelgazadas, el vacío debe ser el mejor posible y la velocidad de bombardeo baja, lo que evita el posible daño y las superficies estructuradas.

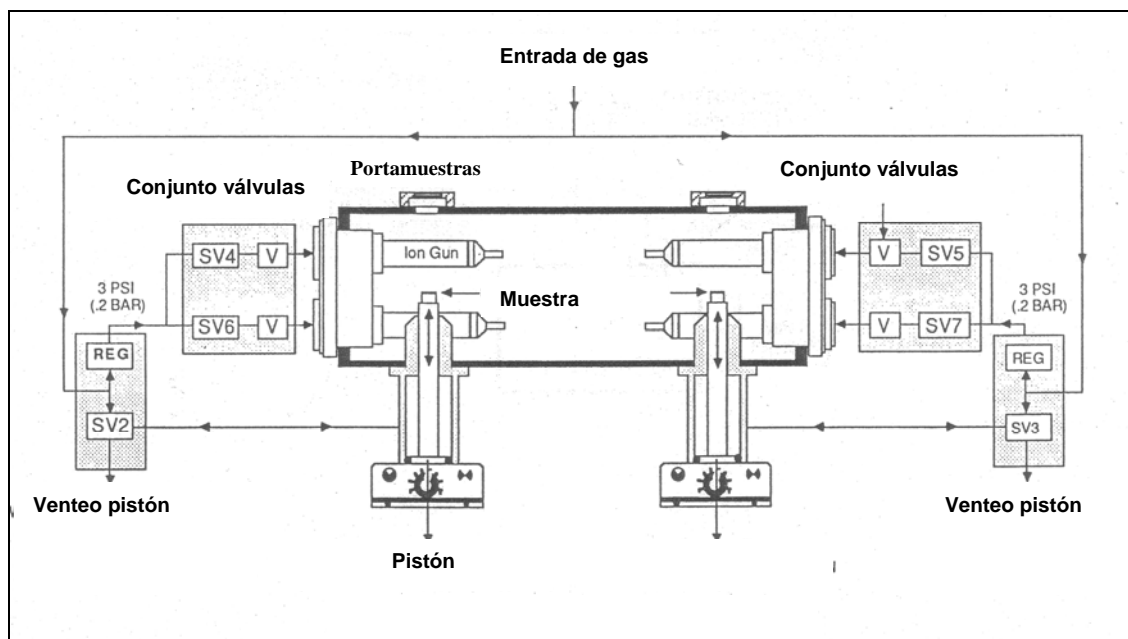


Fig. VI – 12. Croquis del equipo de adelgazamiento por bombardeo iónico del INTA.

VII – RESULTADOS

VII – 1 CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES PRESENTES EN LA ALEACIÓN $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ EN FORMA DE POLVO.

En primer lugar se estudió el material policristalino en su estado de recepción empleando las siguientes técnicas, como se ha explicado anteriormente.

VII– 1.1 Difracción de rayos X

El diagrama de difracción aparece en la Figura VII – 1. Las fases identificadas fueron Al_5Co_2 y Al_9Cr_4 .

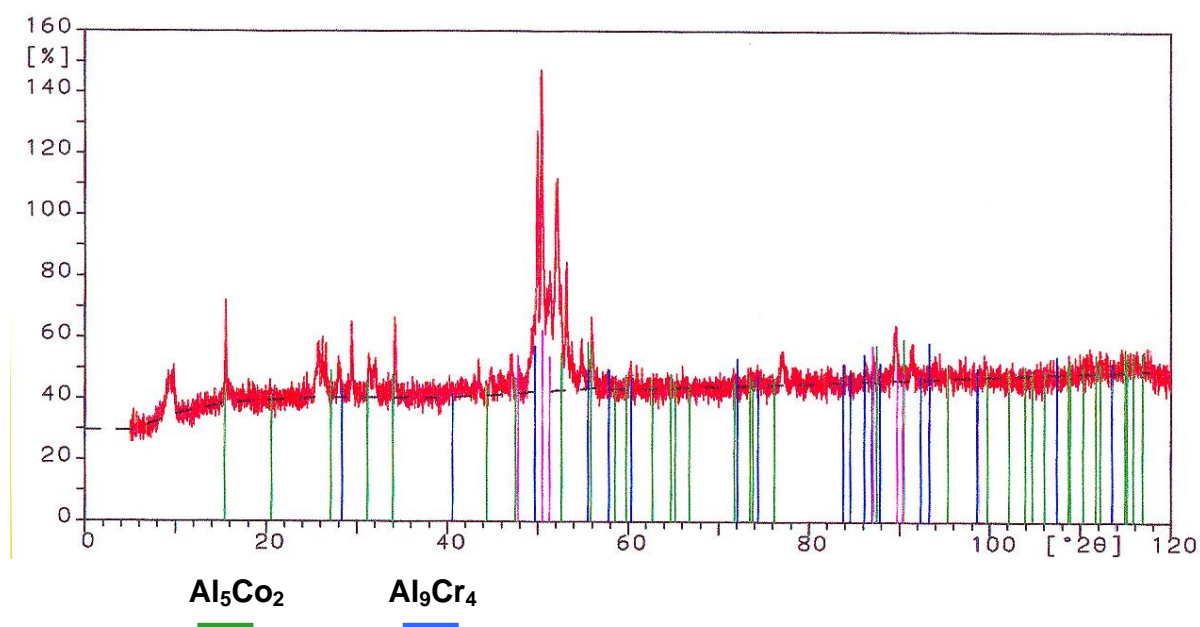


Fig. VII – 1. Diagrama de difracción del polvo $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$.

También en un experimento de calentamiento in situ, se obtuvieron diferentes diagramas en el intervalo de temperaturas desde 100 y 1000°C y cada 50°C, para tratar de observar la aparición de fases nuevas y la transformación de las presentes por efecto de la temperatura (Figura VII – 2)

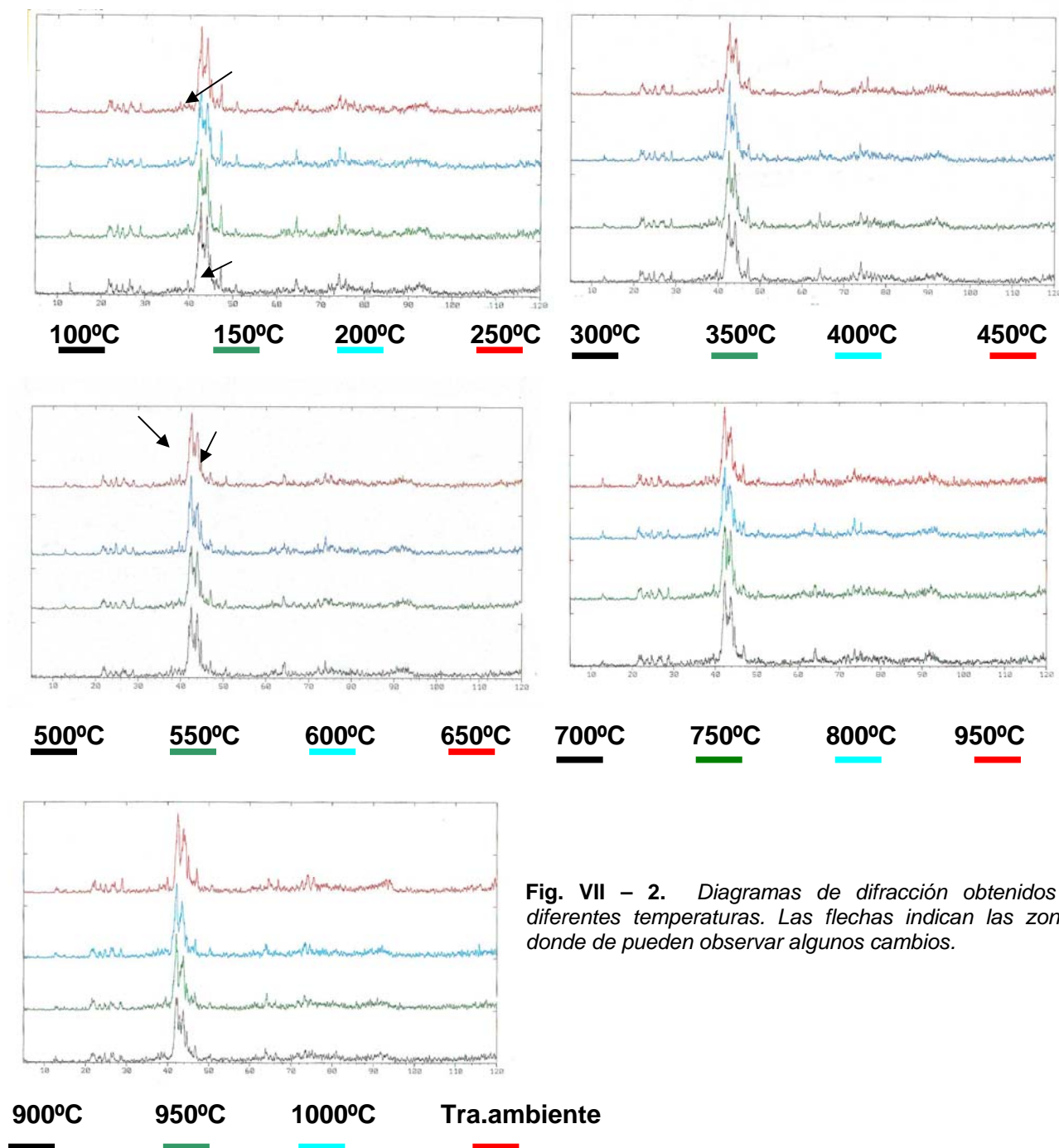


Fig. VII – 2. Diagramas de difracción obtenidos a diferentes temperaturas. Las flechas indican las zonas donde se pueden observar algunos cambios.

Durante este tratamiento, se observa que a $2\theta = 48^\circ$ hay un pico que disminuye en altura desapareciendo casi totalmente entre 600 – 700°C.

También a la misma temperatura se produce un cambio en la zona de los picos principales ($2\theta = 42 - 46^\circ$).

Posteriormente se sometió el polvo a un tratamiento de recocido a 900°C durante 24 horas, para reproducir las condiciones de trabajo del material. Como se puede observar en la Figura VII –3, se obtuvo la fase Al_5Co_2 como mayoritaria.

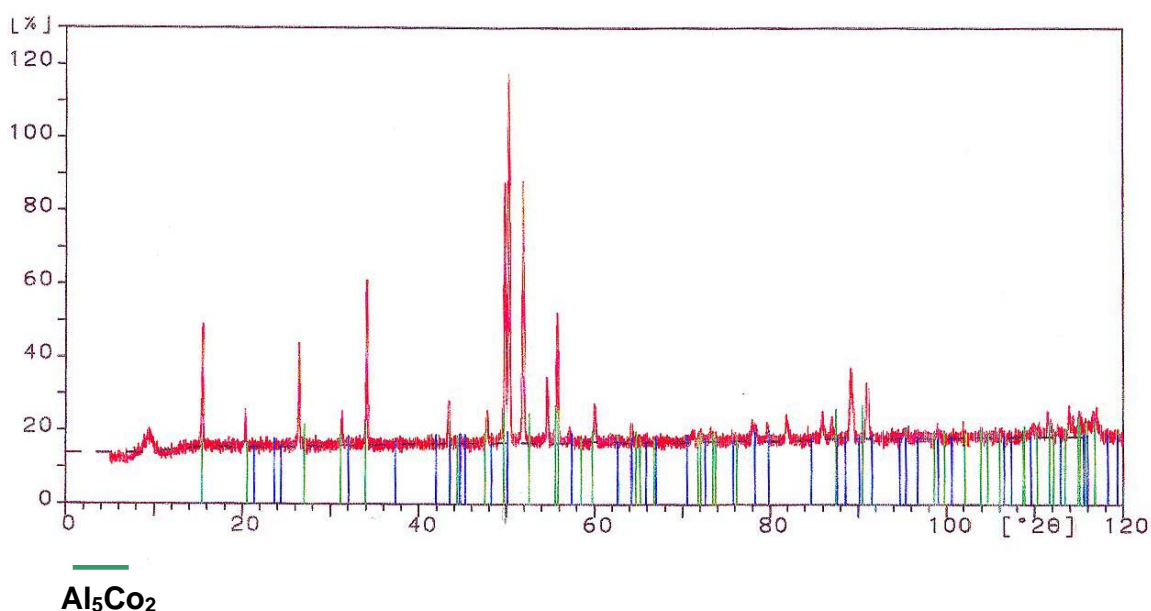


Fig. VII –3. Diagrama de difracción del polvo $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ tratado térmicamente a 900°C durante 24 horas. La única fase que se obtiene es Al_5Co_2 .

VII – 1.2 ANÁLISIS TÉRMICO (AT)

También se estudió el polvo por AT, purgando con nitrógeno antes de comenzar a calentar y con un flujo de 100 ml / min. Se subió la temperatura hasta 1200°C con una velocidad de calentamiento de $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$. (Figura VII – 4).

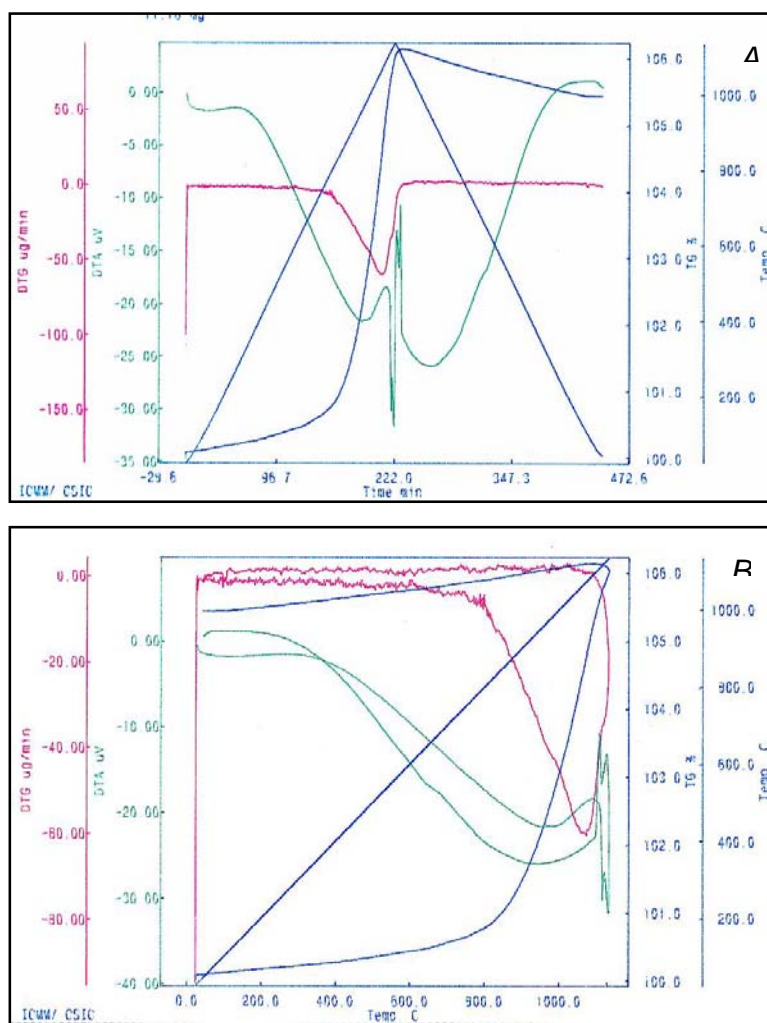


Fig. VII – 4. A) Representación frente a tiempo. **B)** Representación frente a temperatura.

El aspecto más destacable es la discontinuidad observada entre 600-700°C, que puede corresponder a la desaparición de la fase Al_9Cr_4 .

VII – 1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

VII – 1.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Se hizo una observación en el MEB de partículas de polvo sin tratamiento térmico. Su aspecto se puede observar en la Figura VII – 5a y 5b.

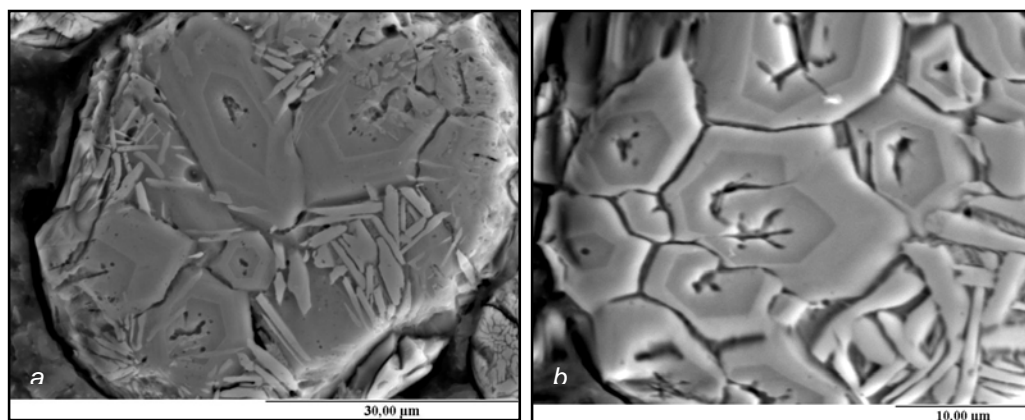


Fig. VII – 5 a y b. Imágenes de partículas de polvo sin tratamiento térmico.

Se pueden ver distintos granos con formas hexagonales o cuasihexagonales. Dentro de éstos, se observan dos tipos de subgranos, unos de forma equiaxial y otros en forma de agujas. El análisis realizado por EDS recoge los resultados que se exponen en la Tabla 1.

% Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Granos	72.4	13	6	8.6
Agujas	68.8	4.2	22.2	4.8

Tabla 1. Composición química de los granos y agujas de las partículas de polvo.

Si se multiplica la composición de los granos por 0.07, se obtiene el resultado de $\text{Al}_5\text{Co}_1\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, fase que está relacionada con la fase Al_5Co_2 , presentando la sustitución de Co por Cr y Fe.

Si se multiplica la composición de las agujas por 0.12, se obtiene el resultado de $\text{Al}_9\text{Cr}_3\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, fase que está relacionada con la fase Al_9Cr_4 , aunque presentando sustituciones de Cr por Co y Fe.

También se analizaron partículas de polvo sometidas a una temperatura de 900°C durante 24 horas. Después de este tratamiento el aspecto de los granos es el que aparece en la Figura VII – 6.

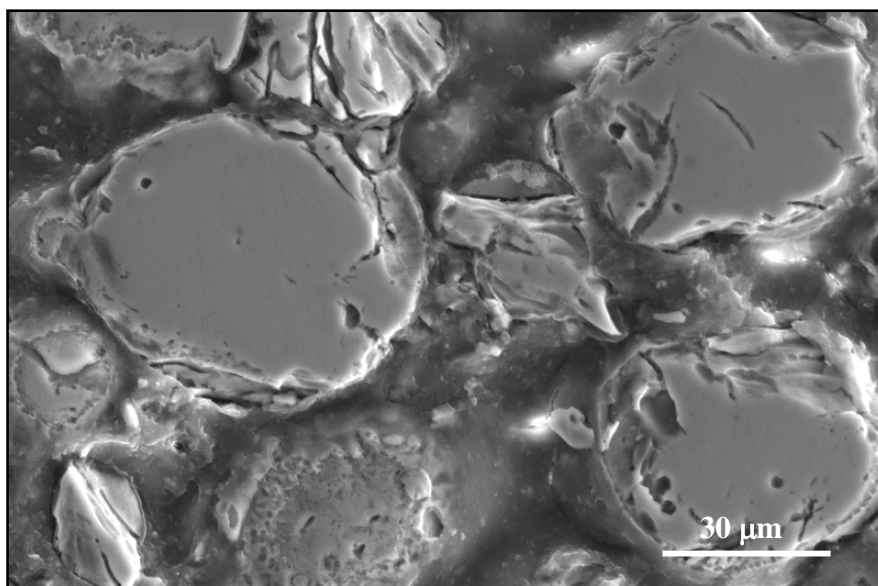


Fig. VII – 6. Conjunto de granos tratados térmicamente a 900°C durante 24 horas.

Como se puede observar han desaparecido las agujas y sólo aparecen granos que corresponden a la fase Al_5Co_2 .

VII – 1.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

En el polvo en estado de recepción se observaron las siguientes fases por MET.

Fase cristalina Al_9Cr_4

Esta fase era una de las que, de acuerdo con la difracción de rayos X, está presente en el polvo.

Fase aproximante Al_5Co_2

Esta fase es la mayoritaria. Ya se había identificado en los difractogramas de rayos X.

Fase cuasicristalina decagonal

Esta fase es muy difícil de encontrar. Se presenta en granos muy pequeños y facetados.

Estas tres fases se pueden identificar en la Figura VII – 7.

VII – 1.3.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE Al_9Cr_4

Esta fase ha sido caracterizada por transmisión, tanto analíticamente, por el sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET, como cristalográficamente por difracción de electrones.

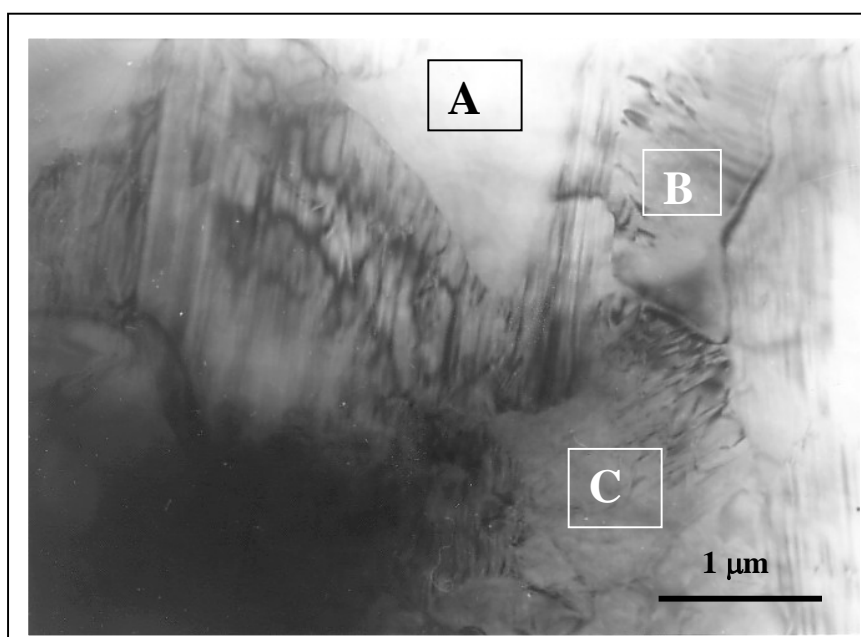


Fig. VII – 7. A) Fase Al_9Cr_4 B) Fase Al_5Co_2 C) Fase decagonal.

Después de repetidos análisis en distintos granos y en diferentes zonas, se obtiene como media los resultados que aparecen en el espectro EDS de la Figura VII – 8 y en la Tabla 2 correspondiente.

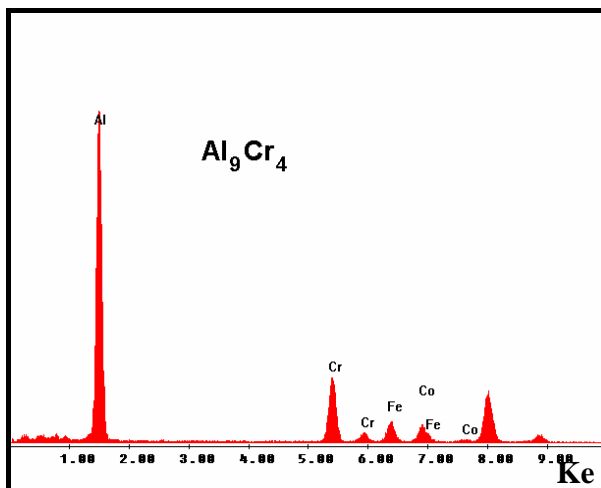


Fig. VII – 8. Espectro EDS de la fase Al_9Cr_4 observado en la muestra de polvo.

%Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Fase Al_9Cr_4	60.6	7.4	23.9	8.1

Tabla 2. Composición química en % atómico de la fase Al_9Cr_4 .

Partiendo de esta tabla y multiplicando por 0.15 se obtiene la composición $Al_9Co_{1.1}Cr_{3.6}Fe_{1.2}$, es decir, el Co y Fe entran como elementos que sustituyen al Cr.

Los diagramas de difracción de electrones en área seleccionada (SAED) más representativos de esta fase se presentan en la Figura VII – 9.

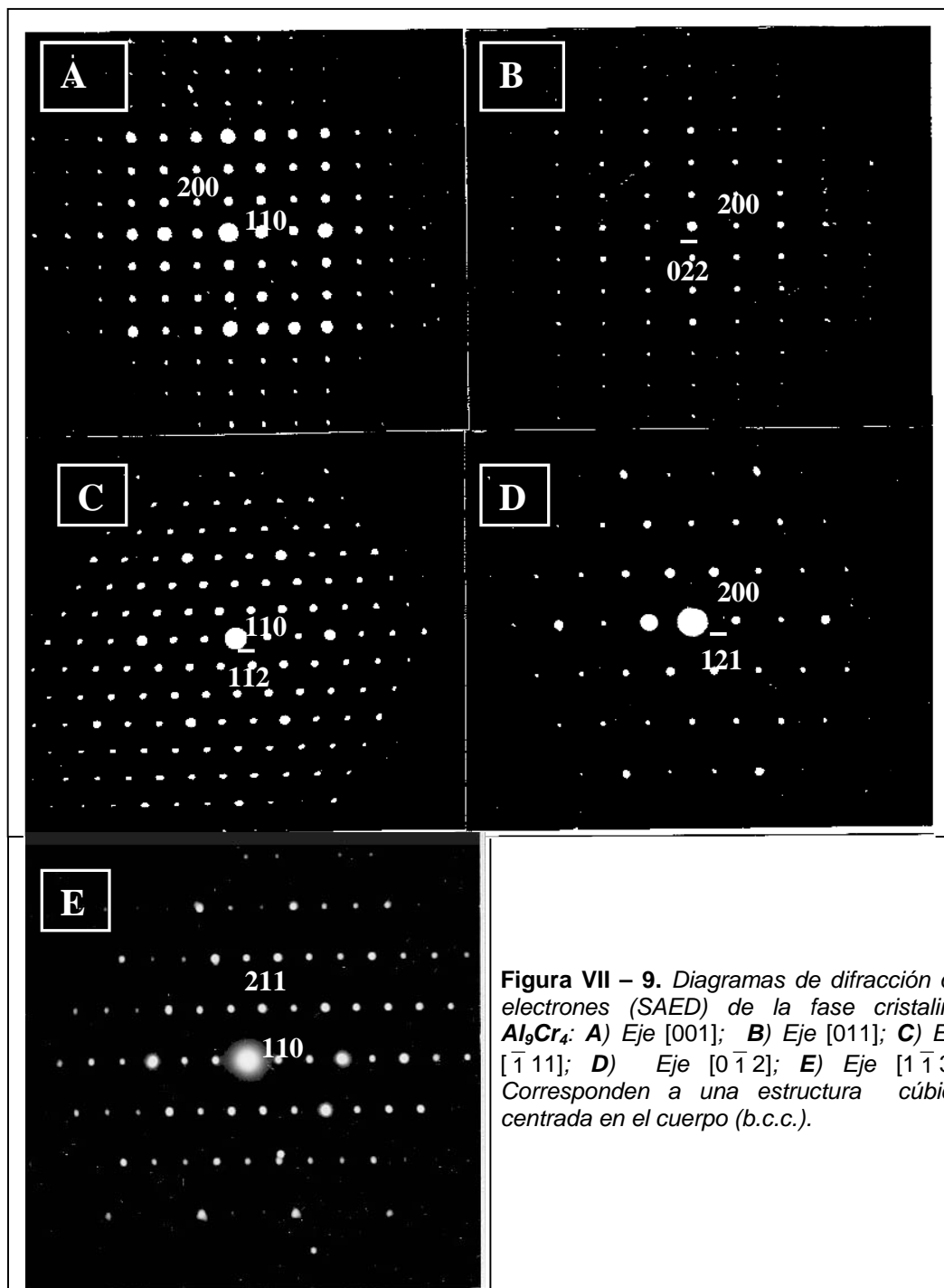


Figura VII – 9. Diagramas de difracción de electrones (SAED) de la fase cristalina Al_9Cr_4 : **A)** Eje [001]; **B)** Eje [011]; **C)** Eje $[\bar{1}11]$; **D)** Eje $[0\bar{1}2]$; **E)** Eje $[\bar{1}\bar{1}3]$. Corresponden a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (b.c.c.).

La fase Al_9Cr_4 en la muestra en polvo, presenta una celda unidad cúbica centrada en el cuerpo (b.c.c.). Tiene un parámetro de red $a = 0.9123$ nm. La Figura VII – 9 presenta sus orientaciones más representativas.

VII – 1.3.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE APROXIMANTE Al_5Co_2

Esta fase ha sido caracterizada por microscopía electrónica de transmisión, tanto analíticamente, por el sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET, como cristalográficamente por difracción de electrones.

Después de repetidos análisis en distintos granos y en diferentes zonas, se obtiene como media los resultados que aparecen en el espectro EDS de la Figura VII – 10 y en la Tabla 3 correspondiente.

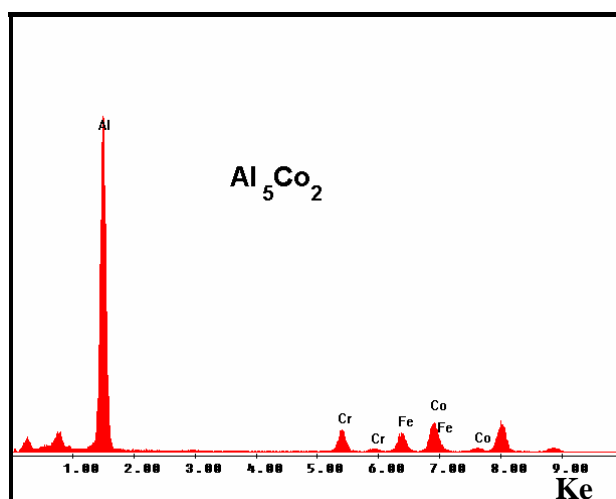


Fig. VII – 10. Espectro EDS de la fase Al_5Co_2 observada en la muestra en polvo.

% Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Fase Al_5Co_2	68.6	15.5	7.9	8.0

Tabla 3. Composición química en % atómico de la fase Al_5Co_2 .

A partir de la composición que aparece en la Tabla 3, si multiplicamos por 0.07 se obtiene una aleación $Al_{4.8}Co_{1.1}Cr_{0.5}Fe_{0.5}$. Es decir, en esta ocasión el Co es sustituido por Cr y Fe dentro de la celda unitaria de Al_5Co_2 .

Se ha realizado una completa caracterización de esta fase, estudiando diferentes granos en sus distintas orientaciones para obtener una información lo más completa posible de la misma, ya que se ha comprobado que es la mayoritaria y, por tanto, de la que se derivan las propiedades que interesan desde el punto de vista de su aplicabilidad.

Se ha obtenido un número importante de diagramas de difracción de electrones por área seleccionada (SAED), mostrando también imágenes de alta resolución de los ejes principales.

El grano de la Figura VII – 11 permite mostrar los diagramas de difracción SAED de los ejes principales que aparecen en la Figura VII –12.

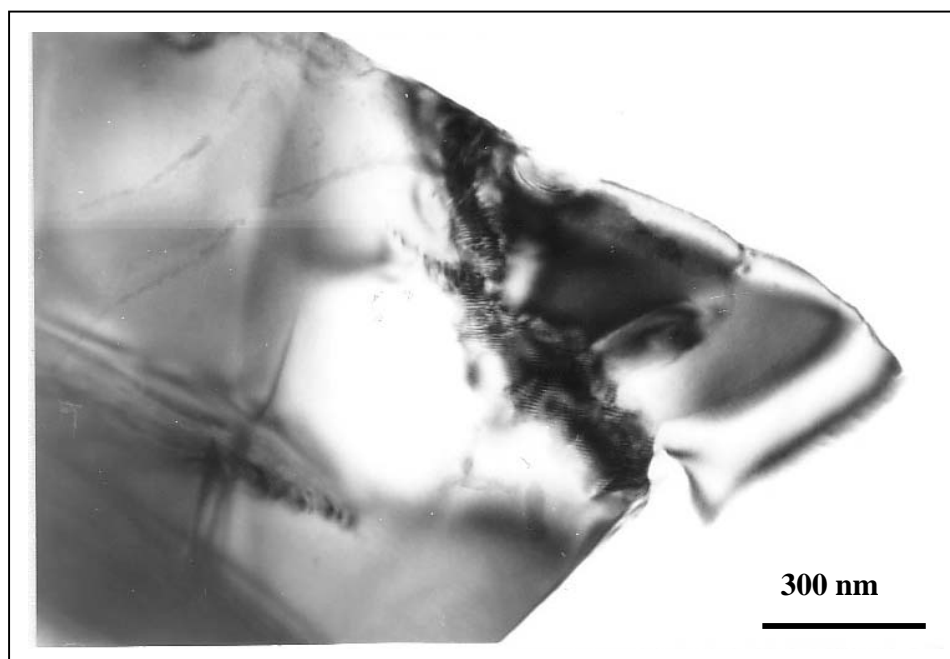


Fig. VII – 11. Grano de la fase Al_5Co_2 .

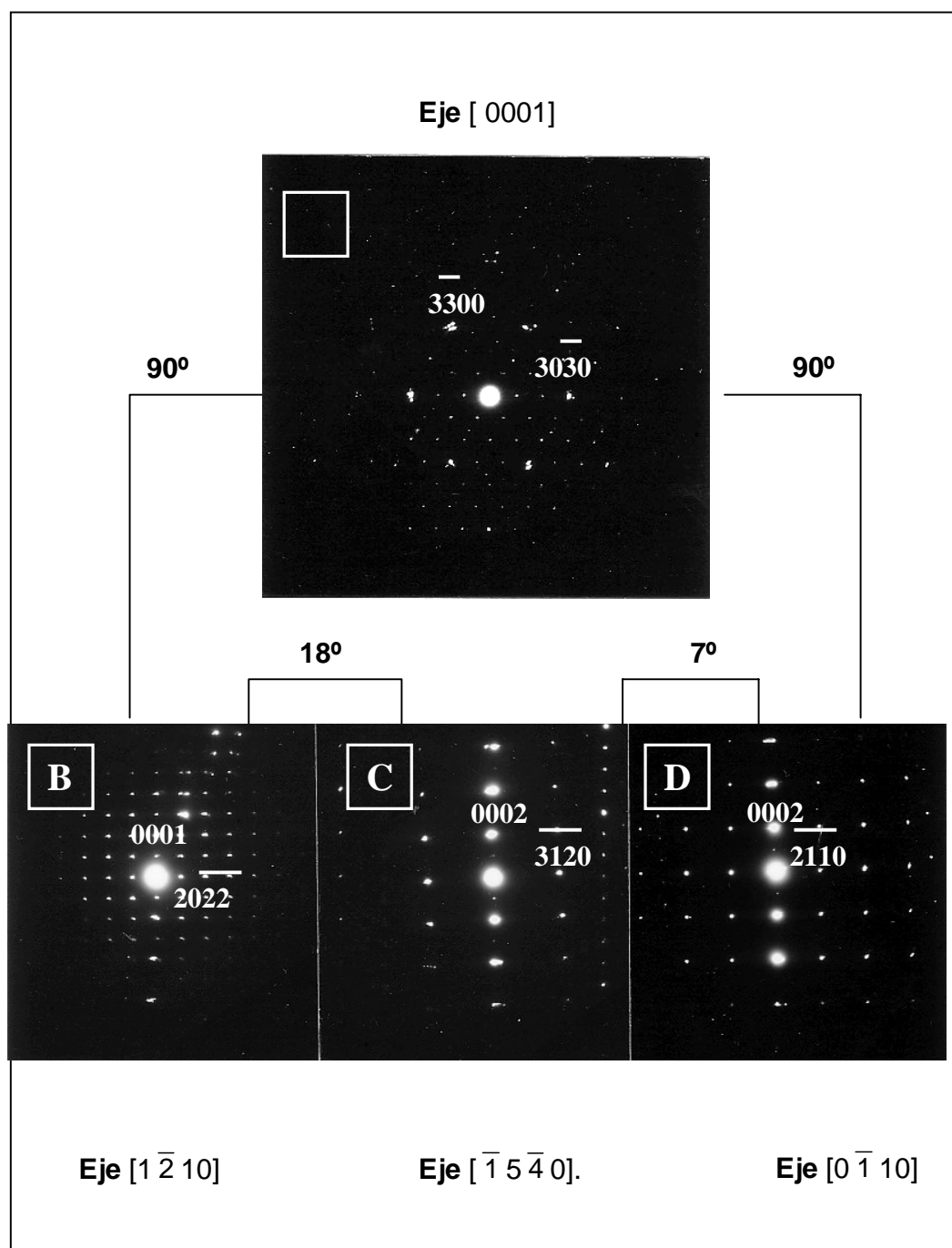


Fig. VII-12. Diagrama de difracción SAED del grano anterior de la fase Al_5Co_2 en las direcciones señaladas. Nótese la presencia de la reflexión $l = 0001$.

□

- Las Figuras VII – 13, A y B corresponden a las imágenes de campo claro y campo oscuro obtenidas con la reflexión $(2\bar{1}\bar{1}0)$ del eje $[0\bar{1}10]$ y la C y D a los campos oscuros obtenidos con las reflexiones (0002) del eje $[1\bar{2}10]$ y la $(\bar{3}120)$ del eje $[\bar{1}5\bar{4}0]$, respectivamente.

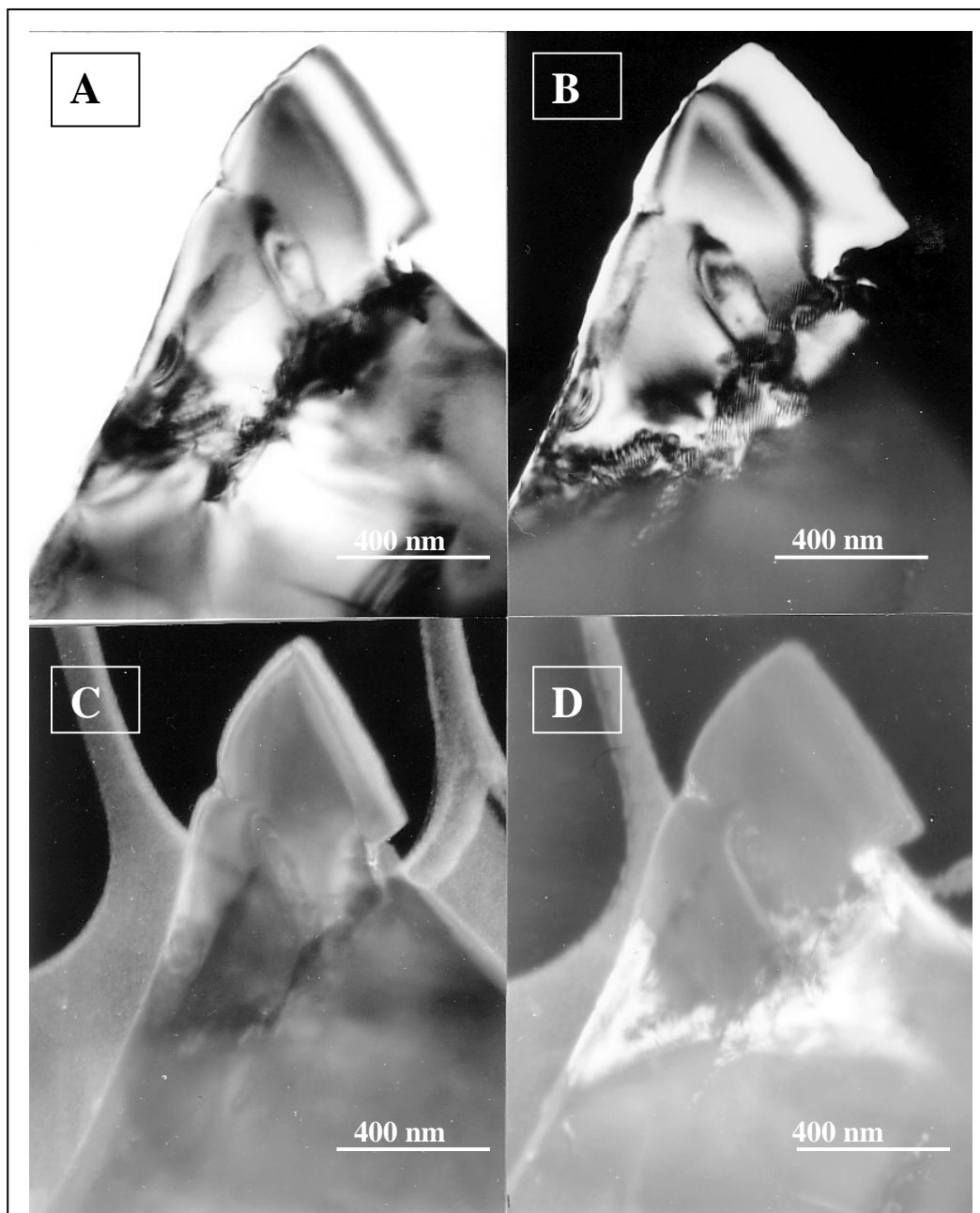


Fig. VII – 13. Imágenes de MET del grano de la fase Al_5Co_2 . **A)** Campo claro. **B)** Campo oscuro obtenido con la reflexión $(2\bar{1}\bar{1}0)$ del eje $[0\bar{1}10]$. **C)** Campo oscuro obtenido con la reflexión (0002) del eje $[1\bar{2}10]$. **D)** Campo oscuro obtenido con la reflexión $(\bar{3}120)$ del eje $[\bar{1}5\bar{4}0]$.

En otro grano orientado en la dirección del eje $[0001]$, similar al que aparece en la Figura VII – 11, se obtiene la imagen de campo claro y campo oscuro correspondientes a las reflexiones $(30\bar{3}0)$, $(3\bar{3}00)$, $(2\bar{2}00)$ de dicho eje. Se puede observar en la Figura VII – 14. Obsérvese la ausencia del contraste correspondiente a maclas, a diferencia de la Figura VII – 15.

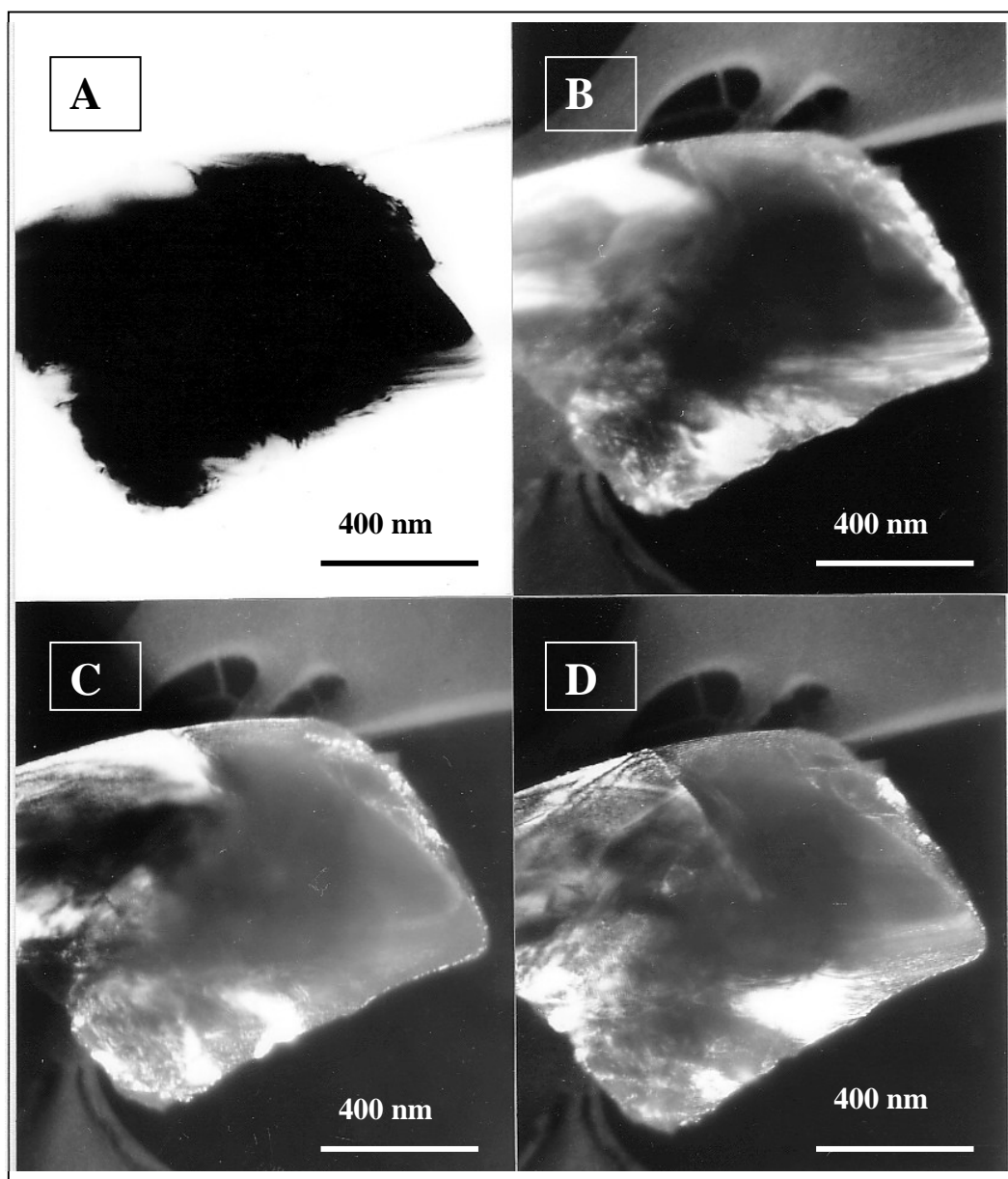


Fig. VII - 14. *A) Campo claro. B, C y D) Campos oscuros obtenidos con las reflexiones $(30\bar{3}0)$, $(3\bar{3}00)$ y $(2\bar{2}00)$ del eje $[0001]$.*

En la Figura VII – 15, se muestra otro grano de la fase Al_5Co_2 pero en este caso con maclas. A corresponde a la imagen de campo claro, B a la de campo oscuro y C a su diagrama SAED.

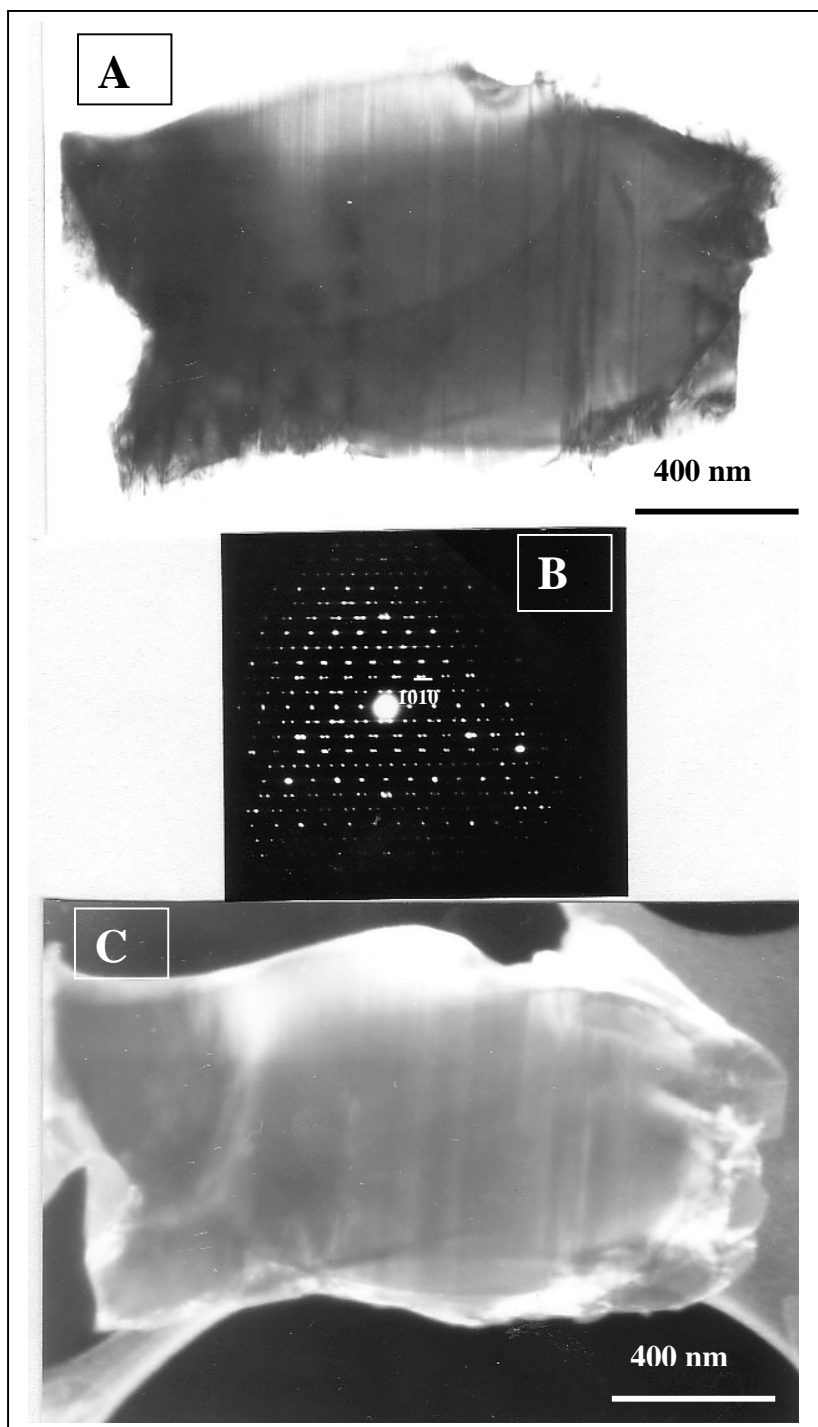


Fig. VII - 15. Grano de la fase Al_5Co_2 pero mostrando maclaje. **A)** Campo claro, **B)** Diagrama SAED y **C)** Campo oscuro obtenido con la reflexión indicada en el diagrama.

La fase Al_5Co_2 en la muestra en polvo presenta una celda unidad hexagonal. Sus parámetros de red son $a = 0.766$ y $c = 0.775$ nm. La Figura VII – 12 muestra sus ejes principales. La presencia de maclas es evidente en alguno de sus granos.

VII – 1.3.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE CUASICRISTALINA DECAGONAL

Encontrar granos con estructura cuasicristalina ha sido muy laborioso, tanto en el polvo en estado de recepción como en el tratado térmicamente. Los que se han visto han sido de pequeño tamaño y con textura facetada.

En la Figura VII - 16 se muestra una zona con un grano de naturaleza cuasicristalina, que está facetado y su correspondiente diagrama de difracción.

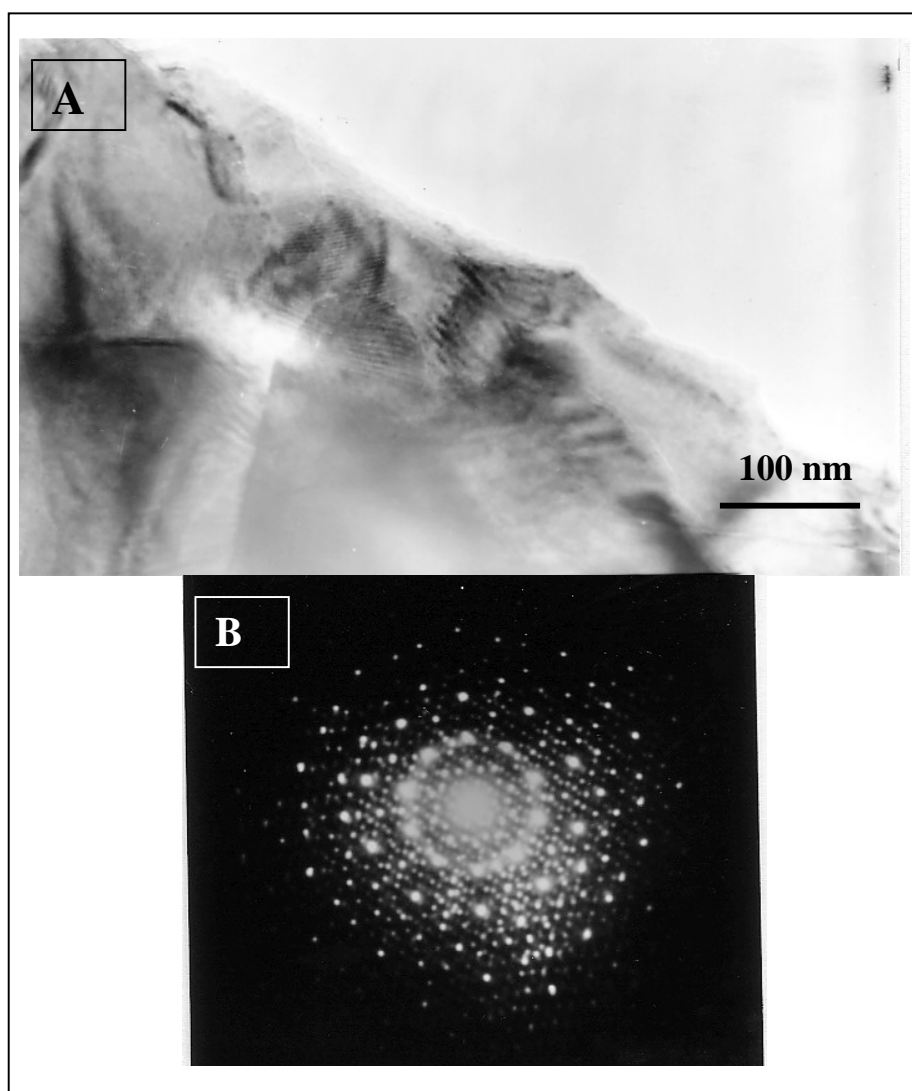


Figura VII - 16. *A) Grano facetado que presenta la fase decagonal y B) Diagrama de difracción SAED del eje decagonal.*

Esta fase ha sido caracterizada por transmisión, tanto analíticamente, por el sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET, como cristalográficamente por difracción de electrones.

El análisis del grano que aparece en la Figura VII - 16, se presenta en la Tabla 4 y su espectro EDS en la Figura VII – 17.

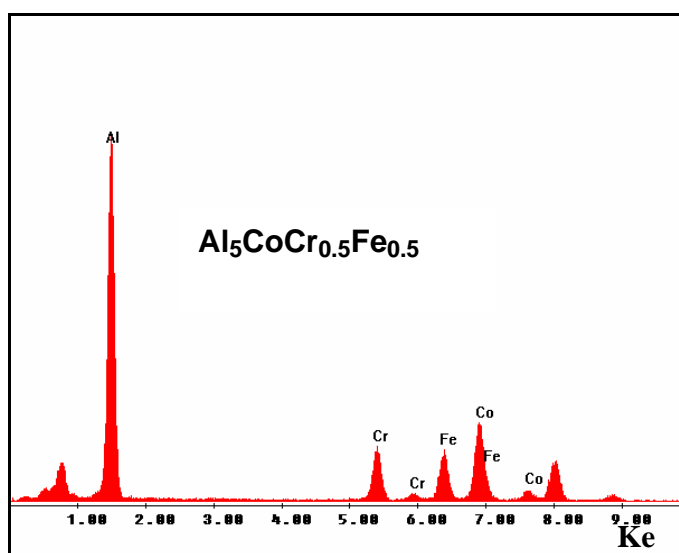


Fig. VII – 17. Espectro EDS de la fase decagonal.

%Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Fase Al_5Co_2	63.2	16.4	10.5	9.8

Tabla 4. Composición química en % atómico de la fase decagonal.

Partiendo de la composición química que aparece en la Tabla 4, y multiplicando por 0.125 se obtiene una aleación $Al_5CoCr_{0.5}Fe_{0.5}$. La fase Al_5Co_2 debe ser un aproximante de la fase decagonal.

También en el polvo se han observado algunos granos con estructura cuasicristalina decagonal, el diagrama de difracción del eje decagonal aparece en la Figura VII – 18.

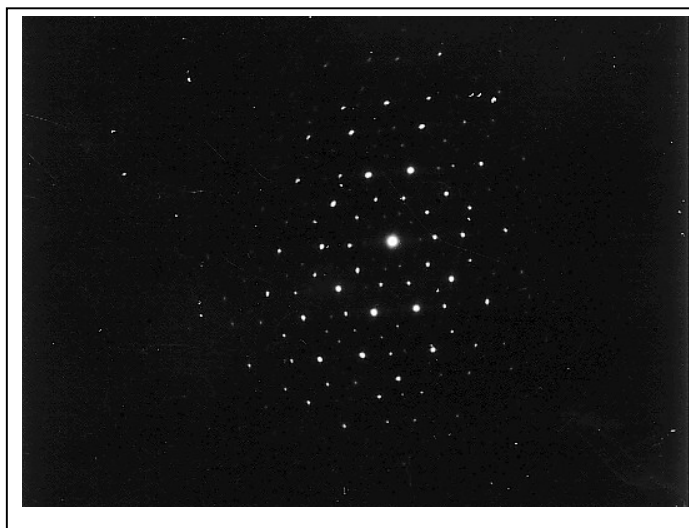


Fig. VII – 18. *Eje decagonal de una fase cuasicristalina decagonal*

Con más claridad también se ha observado otro diagrama de difracción que no muestra el característico rayado del eje decagonal. Se muestra en la Figura VII – 19. En la Figura VII – 20 aparecen unos máximos difusos muy peculiares.

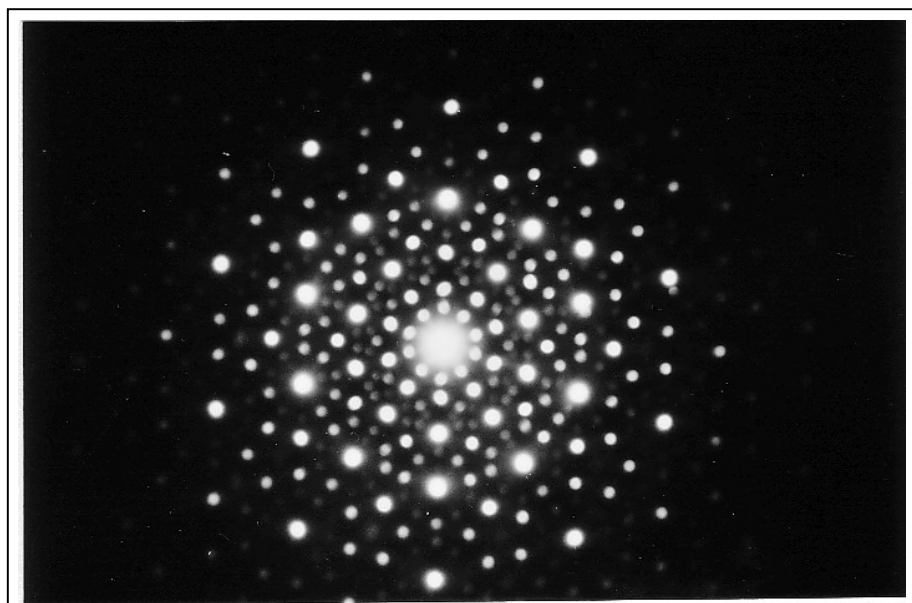


Fig. VII – 19. *Diagrama de difracción de una fase decagonal.*

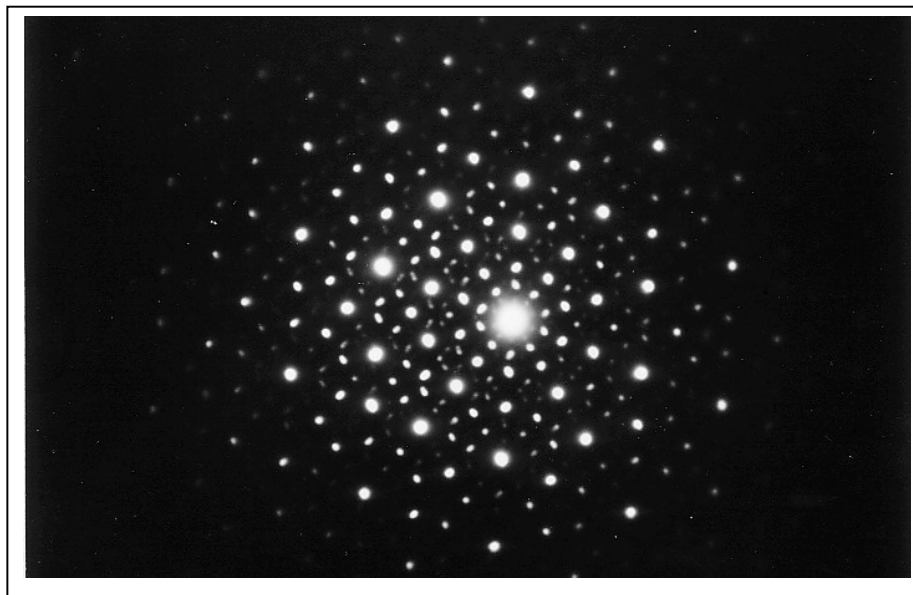


Fig. VII – 19. *Diagrama de difracción de la fase decagonal que presenta unos máximos difusos peculiares.*

Todas estas imágenes demuestran que hay algunos granos con estructura de cuasicristal correspondiente a la fase decagonal, aunque el número de granos con estas fases es muy pequeño. La fase Al_5Co_2 corresponde a una fase aproximante.

VII – 2 LÁMINA OBTENIDA POR LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA EN VACÍO A PARTIR DEL POLVO CUASICRISTALINO $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ SIN SUSTRATO.

VII – 2.1 ANÁLISIS QUÍMICO

La composición química media obtenida por espectrometría de absorción atómica es la que se indica a continuación en la Tabla 5:

%Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Lámina $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$	72	12.5	7.5	8.0

Tabla 5. Composición química en % atómico de la lámina.

Se puede comprobar que se conserva la composición química del polvo de partida, por lo tanto, esta lámina presenta una composición que debe, en cierta manera, estar relacionada con la fase cristalina Al_5Co_2 .

VII – 2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Después de la preparación de la muestra, que incluye la obtención de discos de 3 mm de diámetro pulidos, el rebaje en el centro (“dimple”) y la perforación de los mismos sometiéndolos a un adelgazamiento en el equipo de adelgazamiento por bombardeo iónico, se estudia por microscopía de transmisión.

Este estudio supone la identificación de todas las fases presentes en la muestra y su caracterización tanto analítica, utilizando el equipo de análisis por dispersión de energías de rayos X, acoplado al MET, como estructural mediante difracción de electrones.

Las fases que se han encontrado han sido las siguientes:

- a) *Fase cristalina Al_9Cr_4*
- b) *Fase aproximante Al_5Co_2*
- c) *Fase cuasicristalina decagonal*

VII- 2.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE Al_9Cr_4

Esta fase ha sido caracterizada por transmisión, tanto analíticamente, por el sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET, como cristalográficamente por difracción de electrones.

La Figura VII – 20 presenta una zona de la muestra de donde se han obtenido análisis EDS y diagramas de difracción de la fase estudiada.

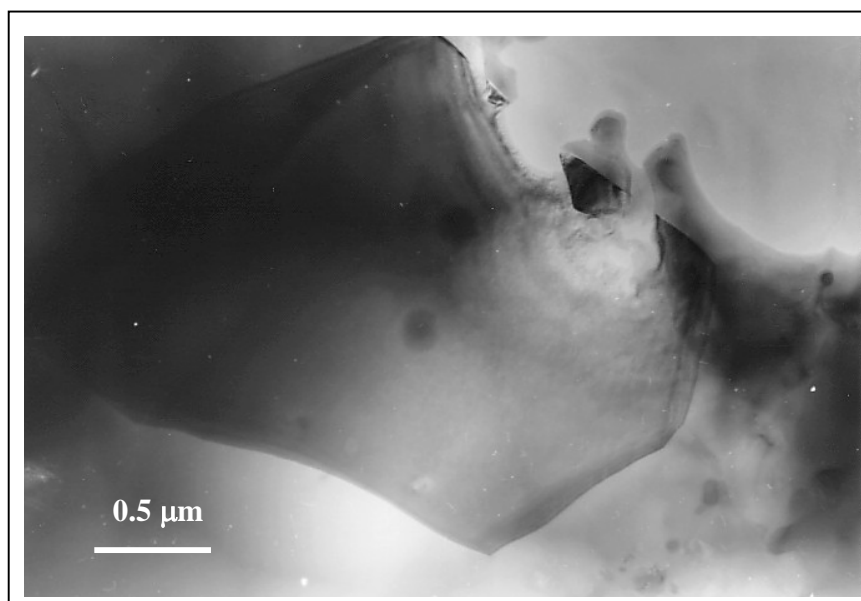


Fig. VII– 20. Zona de la muestra estudiada en la que aparece un grano de Al_9Cr_4 .

Después de repetidos análisis en distintos granos y en diferentes zonas, se obtiene como media los resultados que aparecen en el espectro EDS de la Figura VII – 21 y en la Tabla 6 correspondiente.

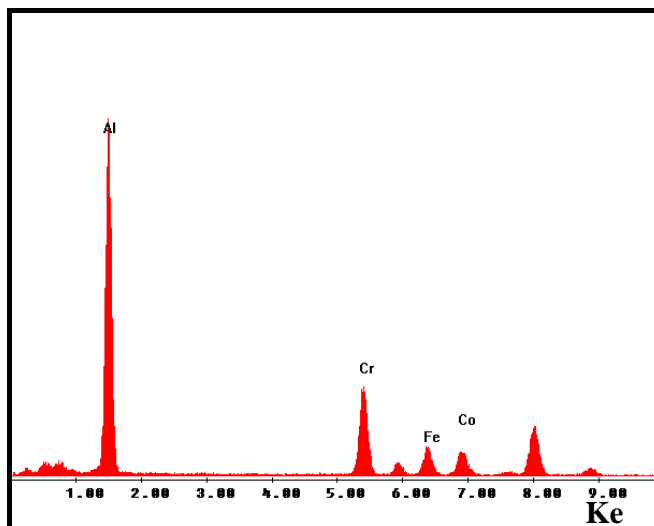


Fig. VII – 21. Espectro de EDS de la fase relacionada con Al_9Cr_4 , observada en la lámina.

%Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Fase Al_9Cr_4	53.5	9.4	27.7	9.4

Tabla 6. Composición química en % atómico de la fase relacionada con Al_9Cr_4 observada en la lámina.

Si multiplicamos los valores de la composición química por 0.14 obtenemos Al_7Cr_4CoFe aproximadamente. Ésto indica una que se trata de una fase cristalina relacionada con la fase Al_9Cr_4 , pero deficiente en Al y con sustituciones de Co y Fe.

Los diagramas de difracción de electrones por área seleccionada (SAED) más representativos de esta fase se presentan en la Figura VII–22.

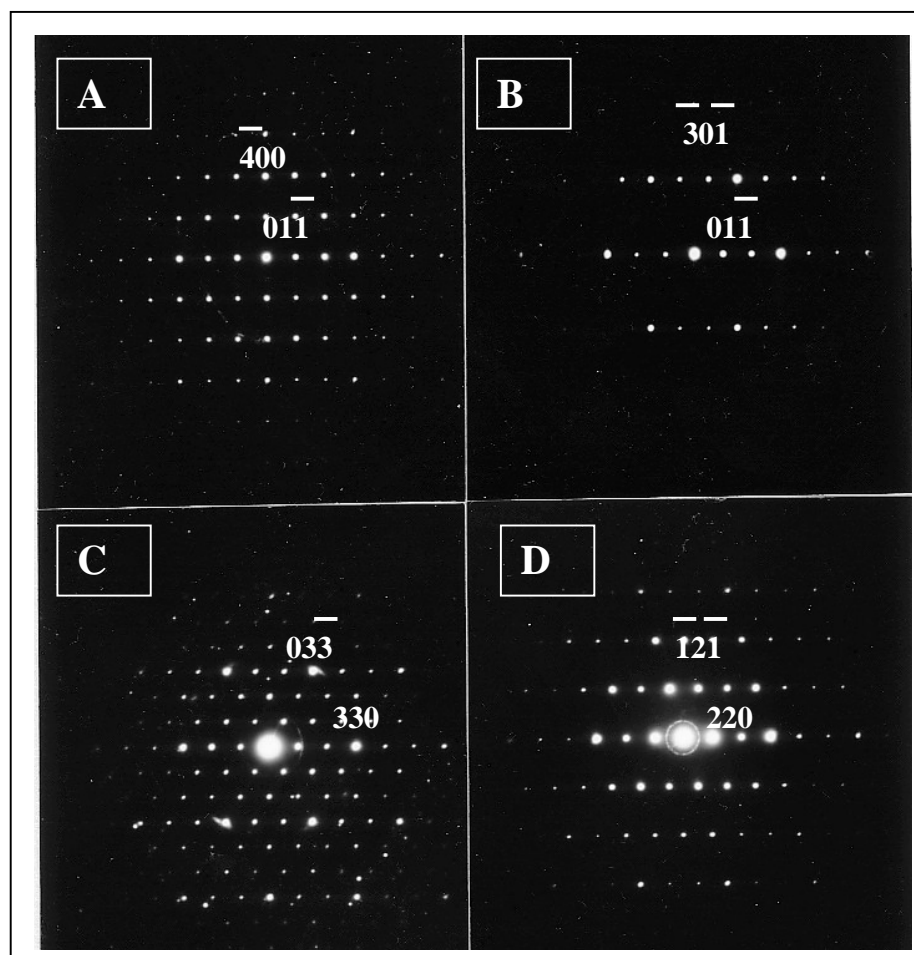


Fig. VII – 22. Diagramas de difracción de la fase Al_9Cr_4 . **A)** Eje $[011]$, **B)** Eje $[\bar{1}13]$, **C)** Eje $[\bar{1}11]$ y **D)** Eje $[1\bar{1}3]$.

La fase Al_9Cr_4 en la lámina producida por plasma, presenta una celda unidad cúbica centrada en el cuerpo (b.c.c.). Tiene un parámetro de red de $a = 0.9123 \text{ nm}$. La Figura VII - 22 muestra sus ejes principales.

También se puede observar que, aunque la fase presenta deficiencia en Al, es muy parecida a la que aparecía en el polvo.

VII – 2.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE RELACIONADA CON Al_5Co_2 OBSERVADA EN LA LÁMINA

Esta fase ha sido caracterizada por transmisión, tanto analíticamente, por el sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET, como cristalográficamente por difracción de electrones.

Después de repetidos análisis en distintos granos y en diferentes zonas, se obtiene como media los resultados que aparecen en el espectro EDS de la Figura VII – 23 y en la Tabla 7 correspondiente.

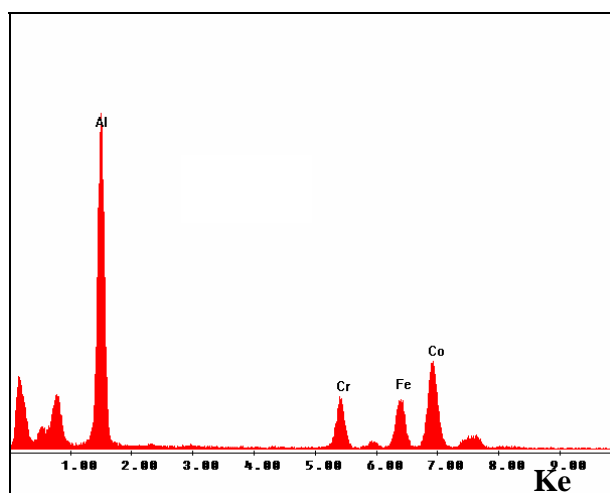


Fig. VII – 23. Espectro EDS de la fase Al_5Co_2 .

%Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Fase Al_5Co_2	68.6	15.5	7.9	8.0

Tabla 7. Composición química en % atómico de la fase Al_5Co_2 .

Multiplicando los resultados de la Tabla 7 por 0.07 se obtiene la relación $Al_5CoCr_{0.5}Fe_{0.5}$, lo que nos indica que esta fase está relacionada con la fase Al_5Co_2 , pero tiene sustituciones de Cr y Fe.

Los diagramas de difracción de área seleccionada (SAED) de un grano de esta muestra se presentan en la Figura VII – 24.

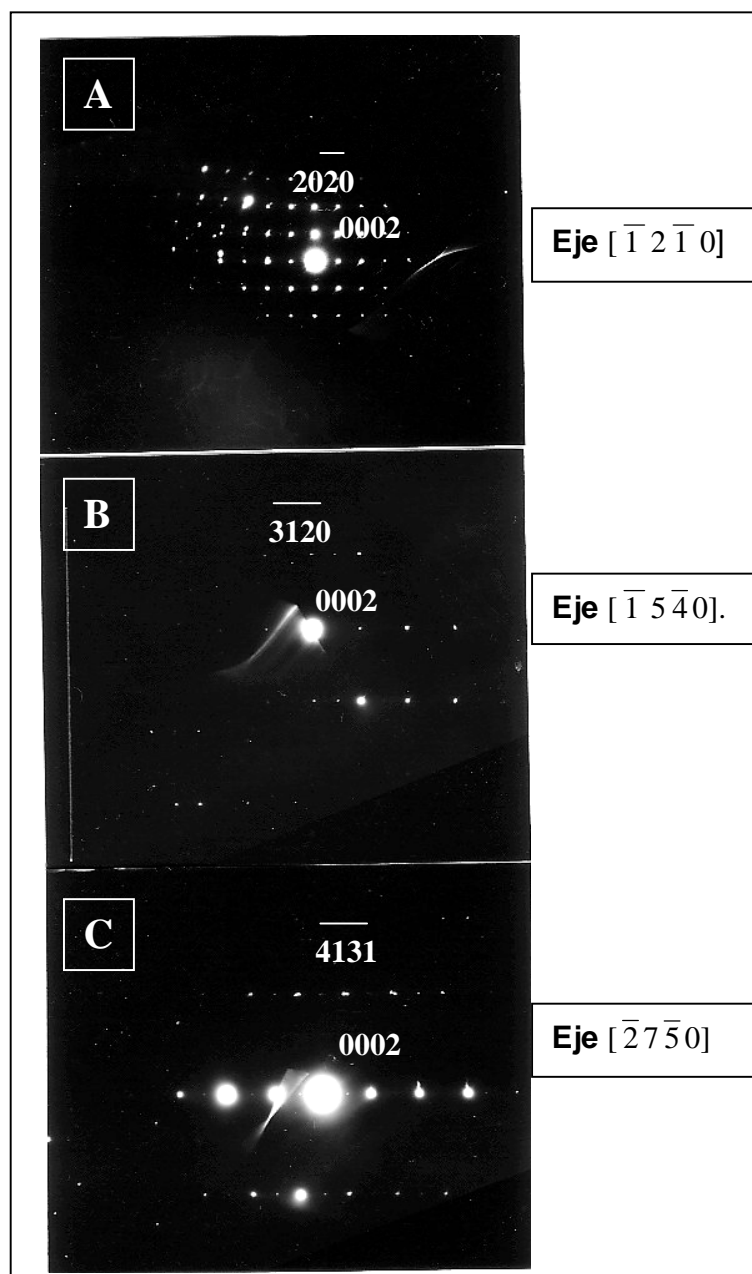


Fig. VII – 24. Diagramas de difracción de la fase relacionada con la Al_5Co_2 . **A)** Eje $[1\ 2\ 1\ 0]$; **B)** Eje $[1\ 5\ 4\ 0]$ y **C)** Eje $[2\ 7\ 5\ 0]$.

La Figura VII – 25 muestra las imágenes de campo claro y campo oscuro obtenidas con la reflexión $(10\bar{1}0)$ del eje $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

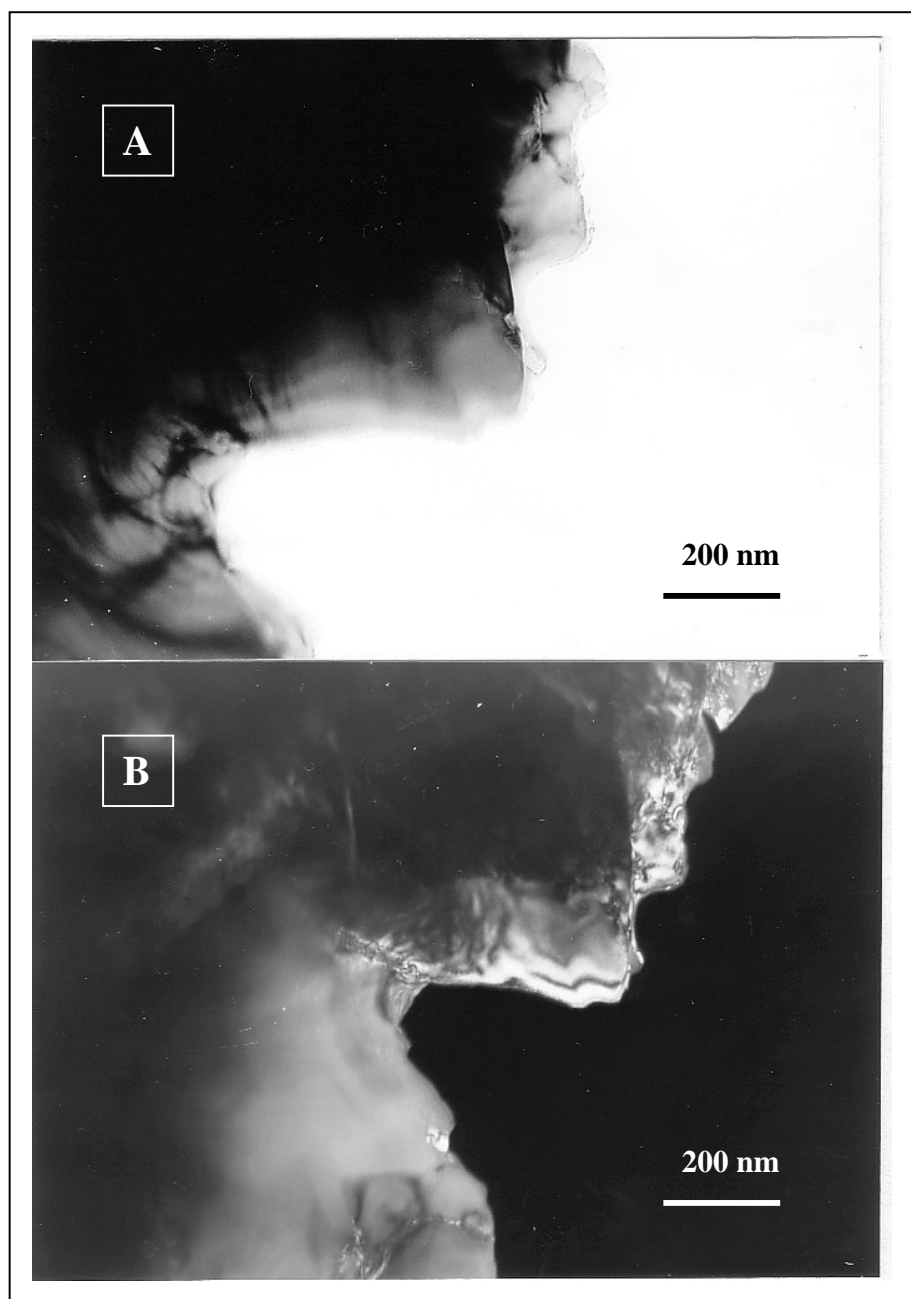


Fig. VII – 25. Imágenes de MET de un grano de la fase relacionada con Al_5Co_2 . **A)** Campo claro y **B)** Campo oscuro obtenido con la reflexión $(000\bar{1})$ del eje $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

La lámina presenta también una fase hexagonal relacionada con la fase Al_5Co_2 . Sus parámetros de red son $a = 0.766$ y $c = 0.775$ nm. La Figura VII – 24 muestra sus ejes principales.

Se comprueba que es una fase muy similar a la que aparecía en el polvo, pero en este caso no presenta maclas y hay además sustituciones de Co por Cr y Fe.

VII- 2.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE CUASICRISTALINA DECAGONAL

El grano que aparece en la Figura VII – 26 presenta todas las características de una fase decagonal. Está facetado.

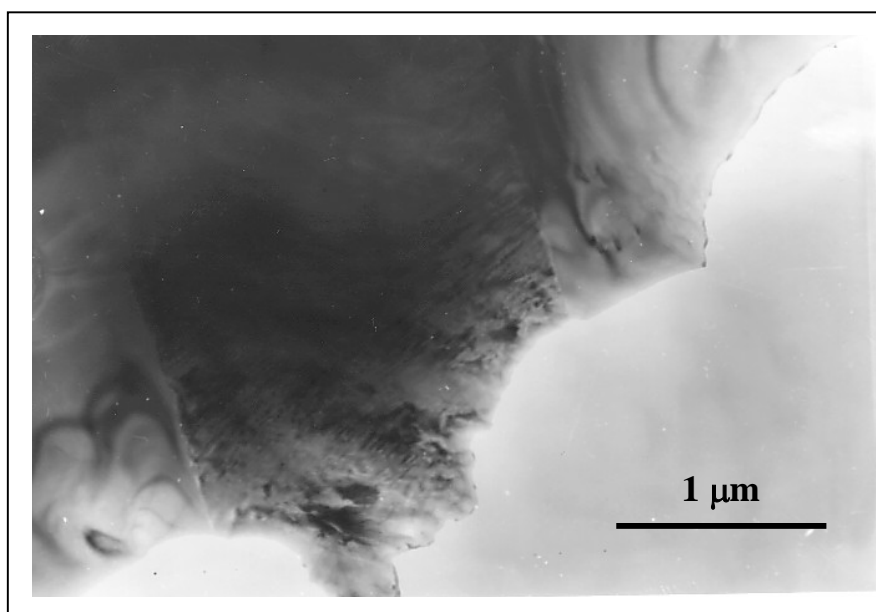


Fig. VII – 26. Grano correspondiente a la fase decagonal. Está facetado.

Esta fase ha sido caracterizada por microscopía de transmisión, tanto analíticamente, por el sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET, como cristalográficamente por difracción de electrones.

El análisis por dispersión de energías da como resultado el espectro EDS de la Figura VII – 27 y los valores que aparecen en la Tabla 8 correspondiente.

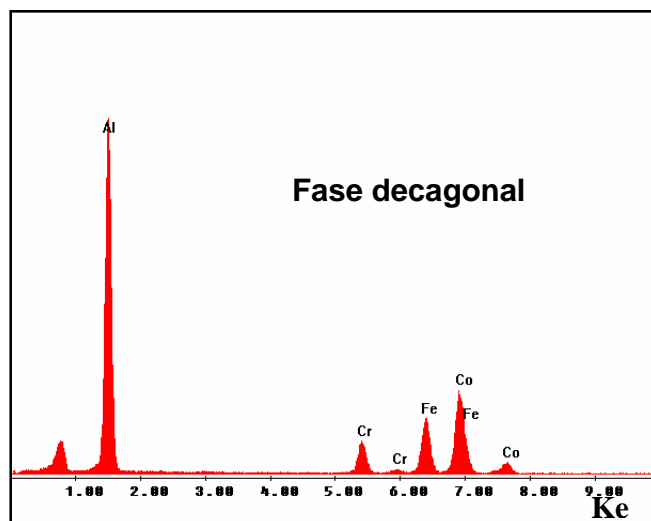


Fig. VII – 27. Espectro EDS de la fase decagonal.

%Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Fase <i>decagonal</i>	69.3	15.0	5.7	10.0

Tabla 8. Composición química en % atómico de la fase decagonal.

Multiplicando los resultados de la Tabla 8 por 0.07 se obtiene la relación $\text{Al}_5\text{CoCr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$, lo que nos indica que esta fase está relacionada con la fase Al_5Co_2 , pero tiene sustituciones de Cr y Fe.

Los diagramas de difracción de electrones por área seleccionada (SAED) más representativos de esta fase se presentan en la Figura VII–28.

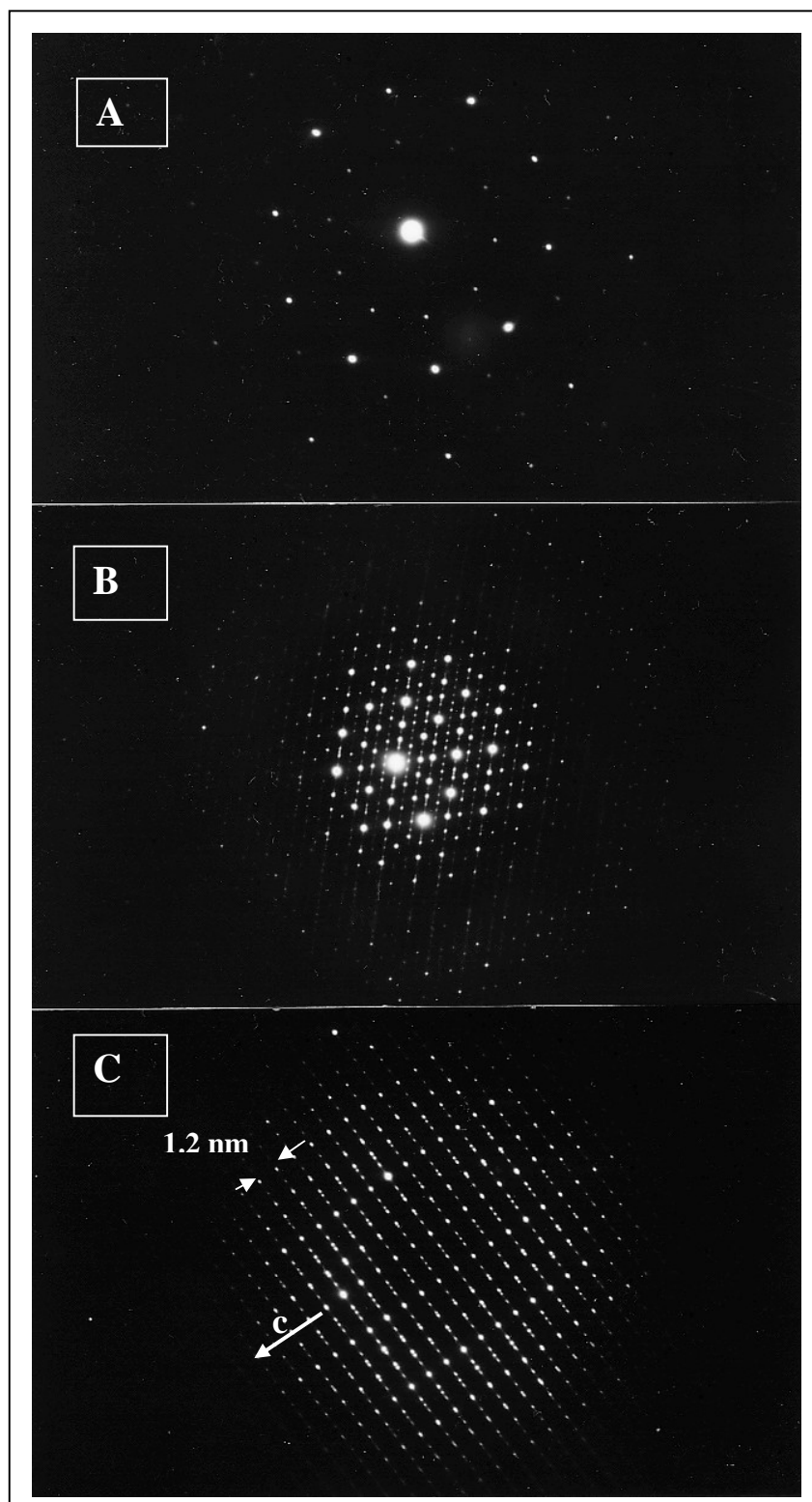


Fig. VII – 28. Diagramas de difracción de la fase cuasicristalina decagonal. **A)** Eje de orden 10, **B)** Eje de orden 10 con más espesor y **C)** Eje de orden 2.

En la Figura VII – 28 C) se puede observar la periodicidad de la fase cuasicristalina decagonal que es, aproximadamente, 1.2 nm a lo largo del eje c.

La lámina presenta, aunque minoritariamente, una fase cuasicristalina decagonal. La Figura VII – 28 muestra los ejes obtenidos. Su composición resultó ser $\text{Al}_5\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, prácticamente la misma que la fase Al_5Co_2 .

Tiene una periodicidad de aproximadamente, 1.2 nm a lo largo del eje c.

VII - 3 RECUBRIMIENTO OBTENIDO POR LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA EN VACÍO DE LA ALEACIÓN $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, EN FORMA DE POLVO, SOBRE UNA SUPERALEACIÓN BASE NÍQUEL DEL TIPO IN100.

El recubrimiento se obtiene depositando el polvo $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, mediante la técnica de proyección térmica por plasma, sobre una superaleación de base níquel del tipo IN100. Un aspecto del mismo se puede ver en la Figura VII – 29.

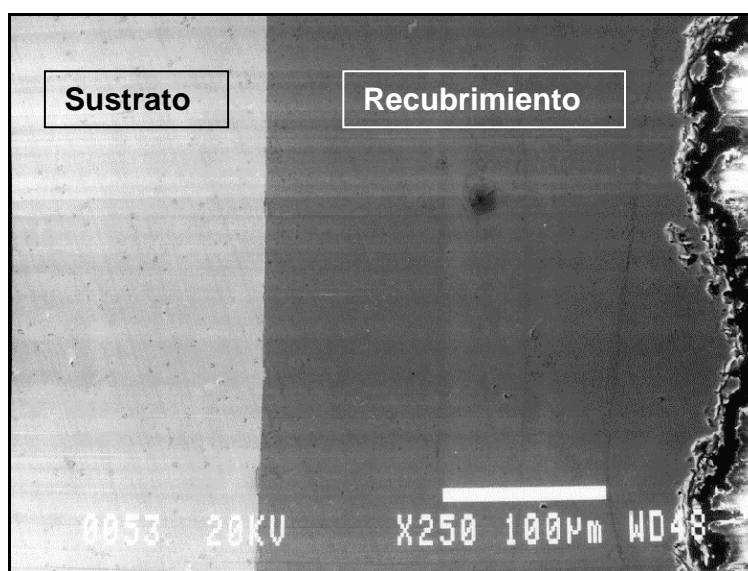


Fig. VII – 29. Imagen MEB del recubrimiento de $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, sobre IN100, sin tratamiento térmico.

Dado el interés en aplicar la aleación cuasicristalina como barrera térmica sobre un sustrato adecuado, se decidió emplear alguna de las superaleaciones base níquel que son las más utilizadas en aviación. Se eligió la IN100 ya que debido a su elevada resistencia, alto punto de fusión (1250°C) y buen comportamiento a fluencia ha sido muy empleada en la fabricación de álabes de turbina, toberas, discos de turbina, etc...

Su composición nominal expresada en % en peso es la que aparece en la Tabla 9:

Ni	Co	Cr	Al	Ti	Mo	V	Fe	C
Base	15	10	5.5	4.7	3	1	0.55	0.15

Tabla 9. Composición nominal en % Peso de la superaleación IN100.

La reducción del contenido de cromo respecto a otras superaleaciones y la presencia de vanadio, la hace más susceptible a la oxidación y a la corrosión en caliente, siendo necesaria, por tanto, su protección superficial mediante recubrimientos de alta resistencia a la corrosión.

La microestructura está constituida por una matriz de fase γ - γ' y carburos del tipo $M_{23}C_6$ en borde de grano (Figura VII – 30).

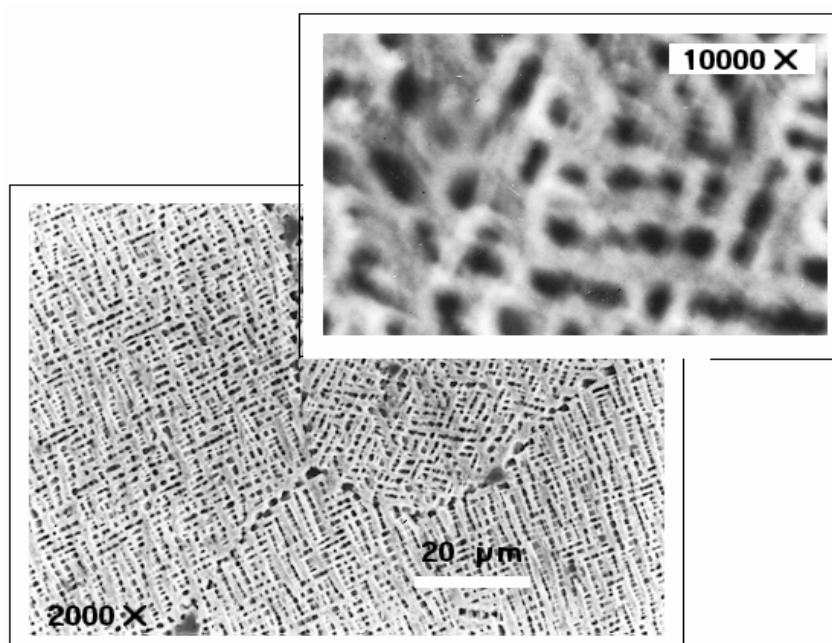


Fig. VII – 30. Microestructura de la superaleación IN100 utilizada como sustrato.

Cuando se aumenta la temperatura hasta 1100°C, sólo se observa un crecimiento de la fase γ' ; pero cuando se sube por encima de 1150°C, comienza a precipitar la fase γ' secundaria y se inicia la fusión de los carburos (Figura VII – 31).

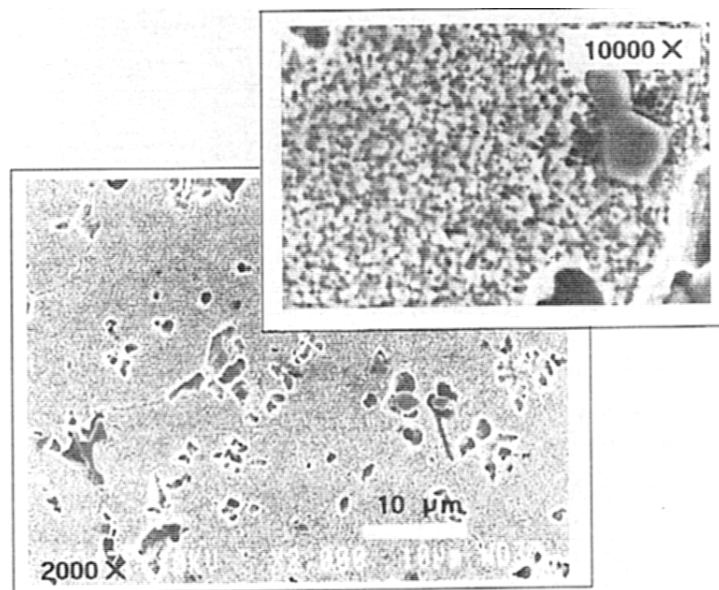


Fig. VII – 31. Microestructura de la superaleación IN100 sometida a 1150°C, donde se aprecia la precipitación de la fase γ' secundaria y la fusión de los carburos.

Estos resultados indican que no se debe sobrepasar por prudencia la temperatura de 1000°C, para evitar variaciones microestructurales indeseables.

El recubrimiento se obtiene por proyección térmica por plasma siguiendo el procedimiento indicado en el apartado VI – 1.2.2.

Se realiza a presión reducida (20 kPa), a una intensidad de 800 A y en tres pasadas de la antorcha, manteniendo la distancia con el sustrato en 100 mm.

VII – 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

El recubrimiento obtenido depositando el polvo cuasicristalino sobre la superaleación IN100, se caracteriza por las siguientes técnicas:

VII – 3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La superficie exterior de la probeta anterior, una vez limpia y pulida, se analiza por difracción de rayos X obteniéndose el difractograma que aparece en la Figura VII – 32, donde se puede identificar la fase hexagonal Al_5Co_2 , de forma mayoritaria e indicios de la fase cúbica Al_9Cr_4 .

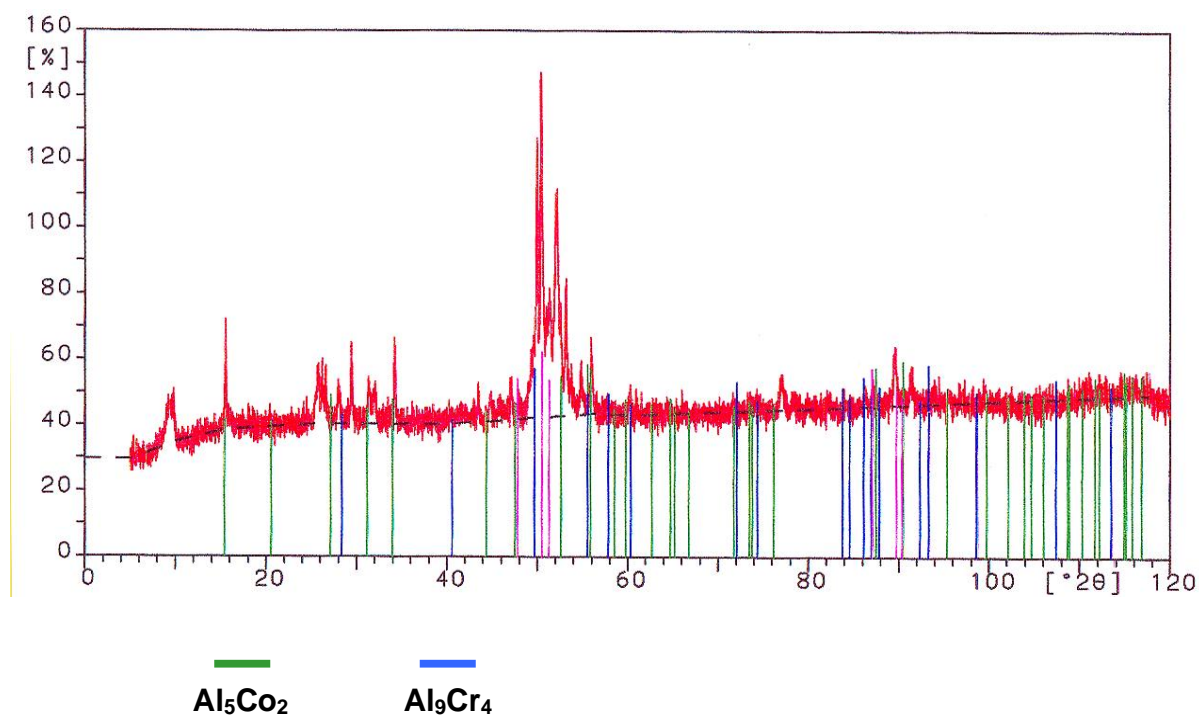


Fig. VII – 32. Difractograma del recubrimiento de $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ sobre IN100, sin tratamiento térmico.

VII – 3.1.2 OBTENCIÓN DE ALGUNOS PARÁMETROS TÉRMICOS DEL RECUBRIMIENTO

En los laboratorios de la Escuela Nacional de Minas de Nancy (INPL) fue medida la difusividad térmica y se contrastó con la de probetas de la misma aleación sinterizadas en dicho laboratorio y con probetas coladas a partir de los polvos previamente fundidos.

Los resultados de las medidas de difusividad obtenidos en un primer ciclo de calentamiento-enfriamiento, se muestran en la Figura VII – 33, en la que puede apreciarse que los valores de difusividad más bajos corresponden al recubrimiento generado por proyección térmica mediante plasma.

La separación en los valores de difusividad en el calentamiento y enfriamiento puede ser debida a la generación en el plasma de una estructura metaestable que se estabiliza en el primer calentamiento, ya que si se repite después de este primer ensayo no se produce esta diferencia.

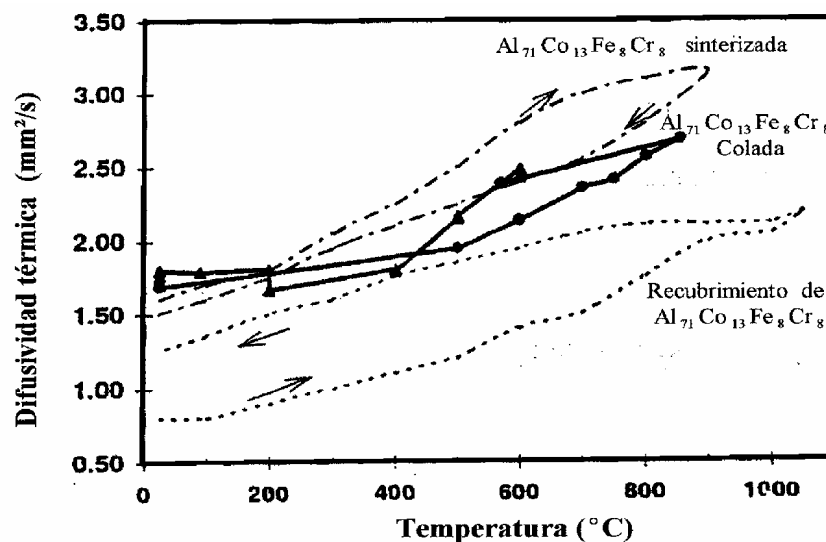


Fig. VII – 33. Curvas de difusividad térmica calentamiento-enfriamiento de la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Co}_8$ sinterizada, colada y aplicada como recubrimiento por proyección térmica por plasma.

También se obtuvieron los valores del calor específico, difusividad térmica tras el ciclo de calentamiento-enfriamiento y la conductividad térmica. En la Figura VII – 34 se pueden observar las curvas correspondientes. Nótese la relación lineal que guardan estos parámetros con la temperatura.

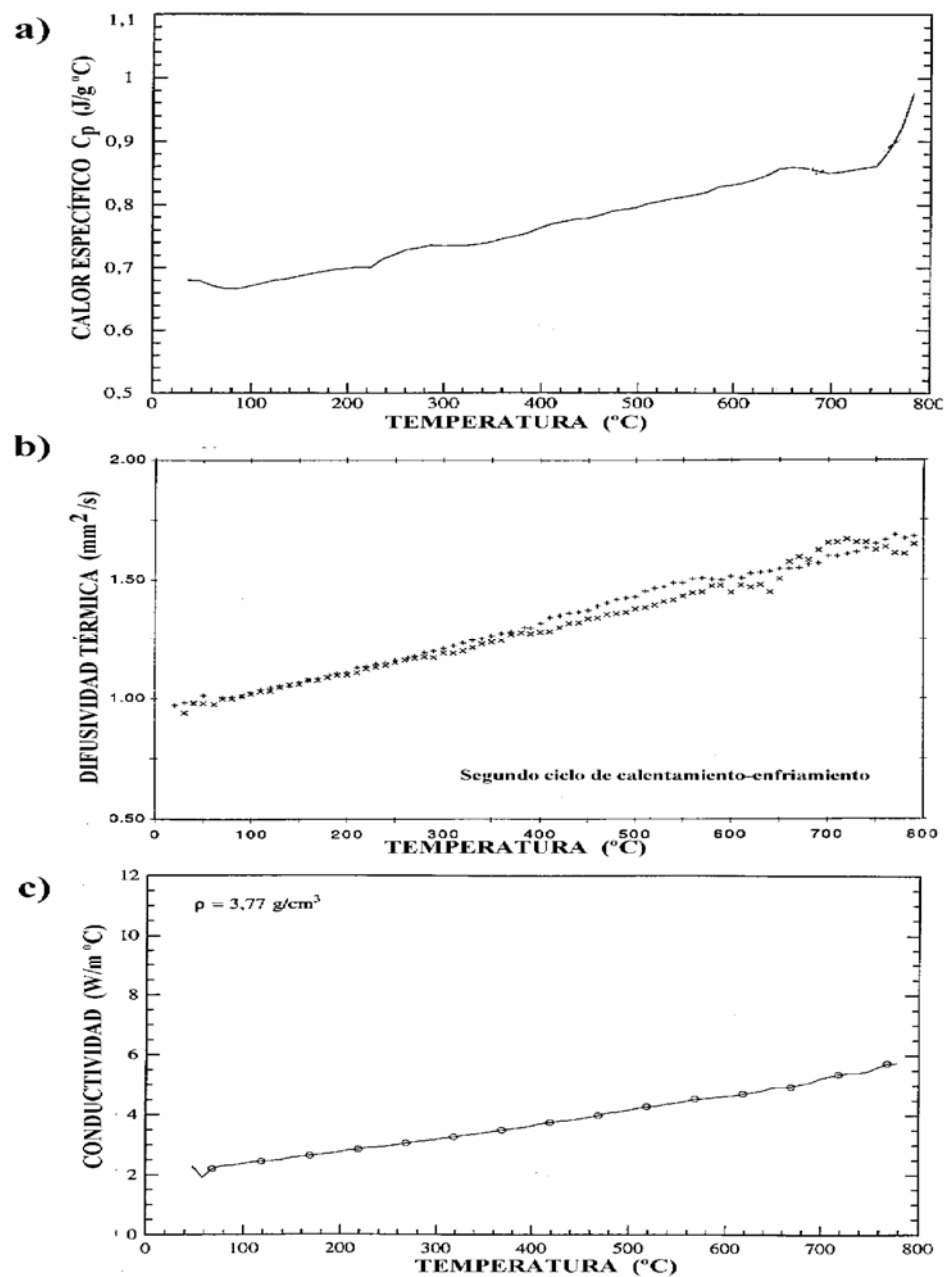


Fig. VII – 34. Curvas de **a)** Calor específico; **b)** Difusividad térmica obtenida en un segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento y **c)** Conductividad térmica del recubrimiento de la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Co}_8$ obtenido por proyección térmica por plasma.

El calor específico aumenta desde 0.7 J/g°C a temperatura ambiente hasta 0.98 J/g°C a 800°C. Por otro lado la difusividad térmica va desde 1mm²/s a temperatura ambiente hasta 1.6 mm²/s a 800°C. La conductividad térmica aumenta desde 2 W/m°C hasta 4 W/m°C a 800°C. Estos datos se obtuvieron ensayando sobre un recubrimiento separado del sustrato. Teniendo en cuenta estos valores de los parámetros térmicos, se puede considerar plenamente justificada su utilización como barrera térmica.

VII – 3.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Mediante el equipo de microanálisis por dispersión de energías (EDS) acoplado al MEB, que utiliza un método de análisis sin patrones, se obtuvo como media la siguiente composición en el recubrimiento.

% Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Recubrimiento	75.5	11.5	6.4	6.6

Tabla 10. Composición química en % atómico del recubrimiento.

Los resultados de la tabla anterior, si se multiplican por 0.07 dan lugar a la composición Al₅CoCr_{0.5}Fe_{0.5}, por lo que esta fase sería isoestructural a la Al₅Co₂, pero con menos Co y sustitución de Co por Cr y Fe.

VII – 3.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

La muestra que se ha empleado para este estudio se ha obtenido utilizando la técnica denominada método de sección transversal (“cross section”), que ya se ha explicado en el apartado VI – 2.5 (Procedimiento experimental). Con este procedimiento se consigue duplicar la zona que interesa para hacer el estudio. Posteriormente, se introdujo en un adelgazador iónico para conseguir la perforación de la misma.

Las fases encontradas con el MET fueron:

- a) Fase cristalina relacionada con la fase Al_9Cr_4 .
- b) Fase aproximante relacionada con la fase Al_5Co_2 .

VII – 3.1.4.1 CARACTERIZACIÓN POR MET DE LA FASE Al_9Cr_4

Esta fase ha sido caracterizada por microscopía de transmisión, tanto analíticamente, por el sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET, como cristalográficamente por difracción de electrones.

Después de repetidos análisis en distintos granos y en diferentes zonas, se obtiene como media los resultados que aparecen en el espectro EDS de la Figura VII – 35 y en la Tabla 11 correspondiente.

% Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Fase Al_9Cr_4	58.5	8.9	24.7	8.9

Tabla 11. Composición química en % atómico de la fase cristalina relacionada con la fase Al_9Cr_4 .

Si multiplicamos los resultados de la Tabla anterior por 0.12, se obtiene $\text{Al}_7\text{Cr}_3\text{CoFe}$, que indica que se trata de una fase relacionada con la fase Al_9Cr_4 , pero deficiente en Al y Cr y con sustituciones de Co y Fe.

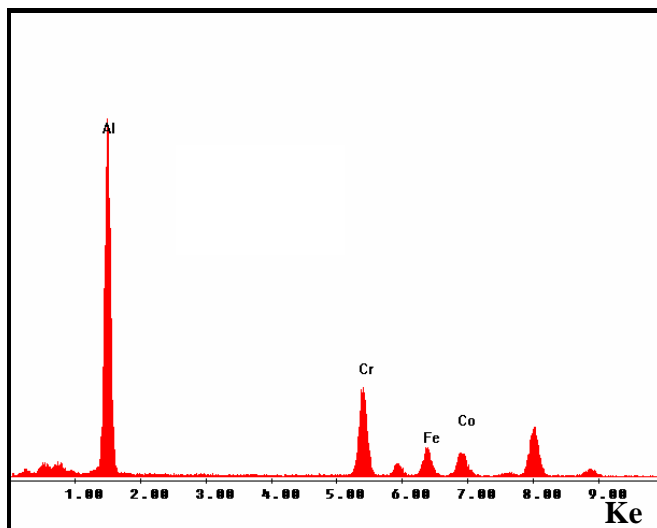


Fig. VII – 35. Espectro de EDS de la fase cristalina relacionada con la fase Al_9Cr_4 .

En la Figura VII – 36 se observa una zona de la que luego se han obtenido los diagramas de difracción por área seleccionada de esta fase, que aparecen en la Figura VII – 37.

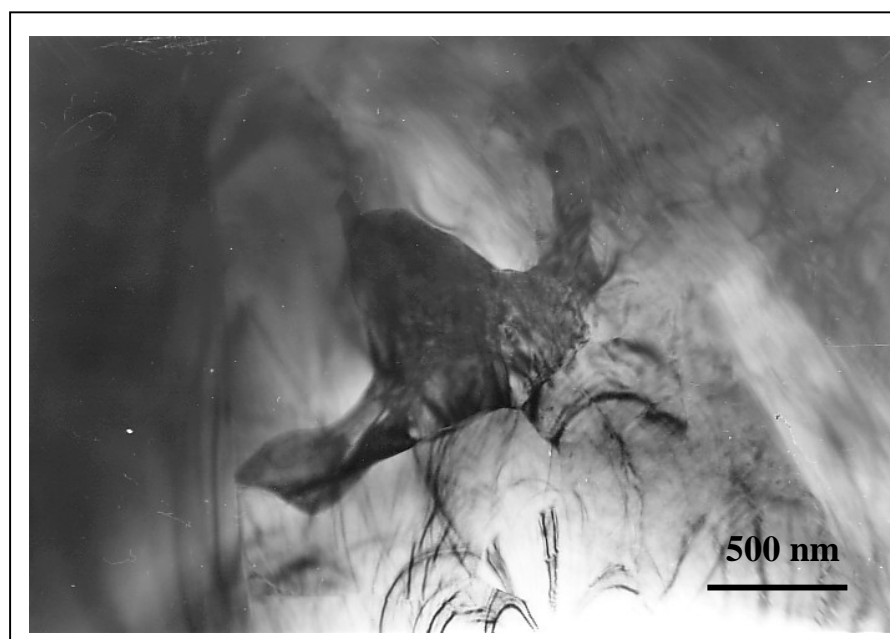


Fig. VII – 36. Grano rico en Cr correspondiente a la fase Al_9Cr_4 .

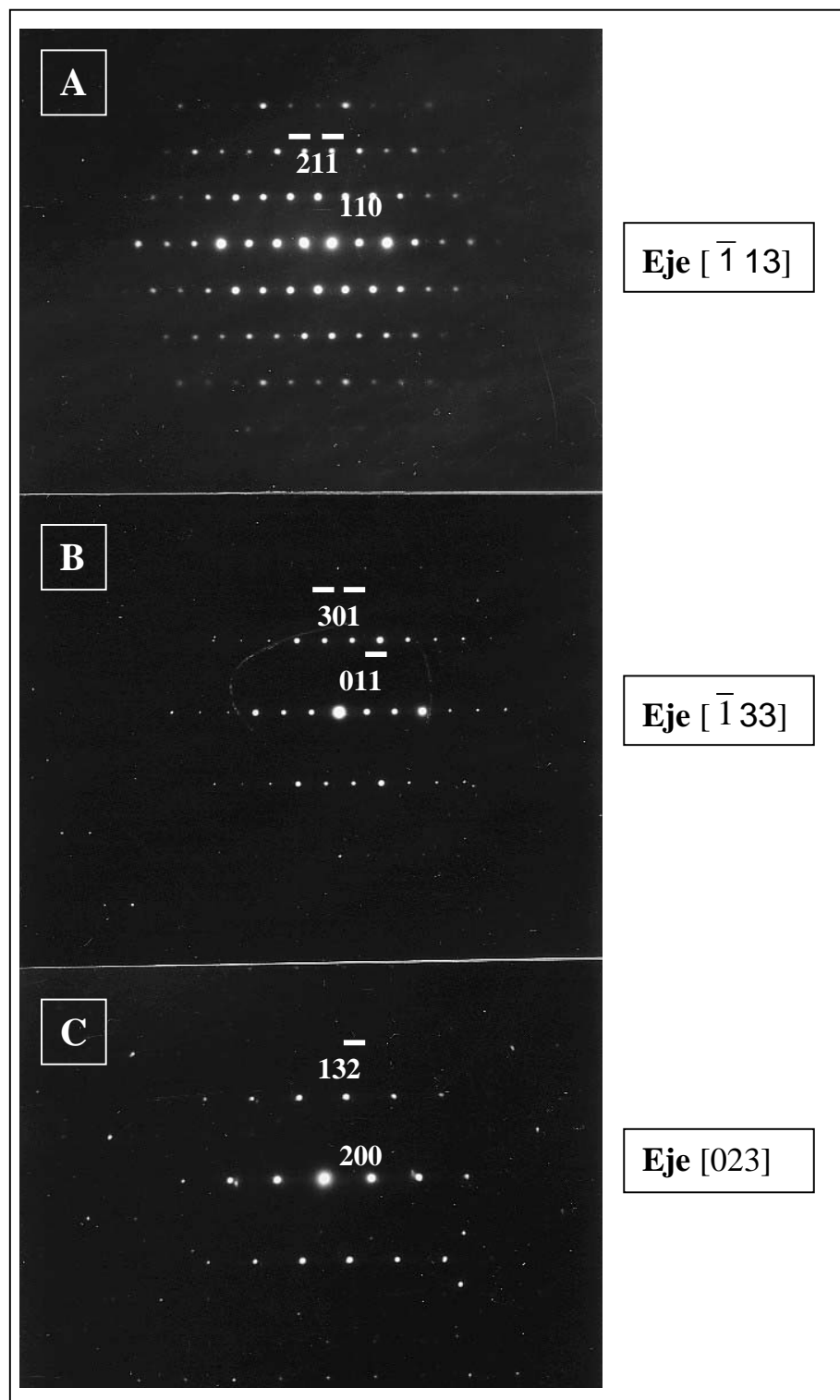


Fig. VII – 37. Diagramas de difracción de la fase Al_9Cr_4 . **A)** Eje $[\bar{1}13]$ **B)** Eje $[\bar{1}33]$ y **C)** Eje $[023]$.

La fase cristalina relacionada con la fase Al_9Cr_4 , observada en el recubrimiento, es una fase cúbica centrada en el cuerpo (b.c.c.). Tiene un parámetro de red $a = 0.913 \text{ nm}$.

Sus diagramas de difracción se pueden observar en la Figura VII – 37.

También se puede observar que es similar a la que aparecía en el polvo, pero presenta las deficiencias de Al y Cr, y hay sustituciones de Co y Fe.

VII – 3.1.4.2 CARACTERIZACIÓN POR MET DE LA FASE APROXIMANTE CUASICRISTALINA RELACIONADA CON LA FASE DECAGONAL Y LA FASE CRISTALINA Al_5Co_2 .

Esta fase ha sido caracterizada por microscopía de transmisión, tanto analíticamente, por el sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET, como cristalográficamente por difracción de electrones.

Después de repetidos análisis en distintos granos y en diferentes zonas, se obtiene como media los resultados que aparecen en el espectro de EDS de la Figura VII – 38 y en la Tabla 12 correspondiente.

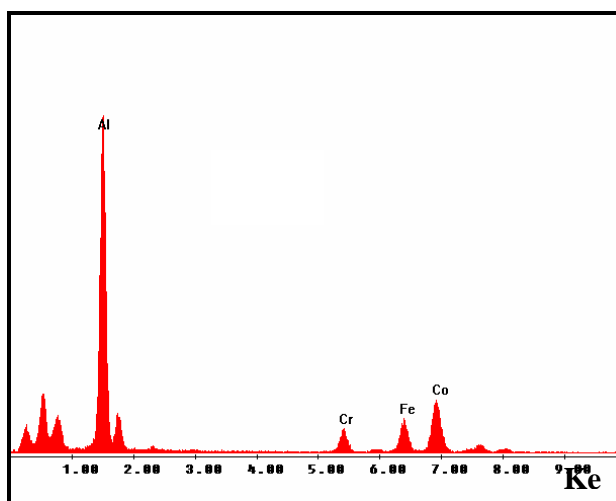


Fig. VII – 38. Espectro EDS de la fase aproximante cuasicristalina relacionada con la fase Al_5Co_2 .

% Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Fase Al_5Co_2	74.0	12.6	5.4	7.4

Tabla 12. Composición química en % atómico de la fase aproximante cuasicristalina relacionada con la fase Al_5Co_2 .

Multiplicando los valores de la Tabla por 0.07 se obtiene la relación $\text{Al}_5\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, que es una fase donde el Co ha sido sustituido por Cr y Fe.

La Figura VII – 39 muestra los diagramas de difracción de área seleccionada de la fase aproximante cuasicristalina relacionada con la fase Al_5Co_2 .

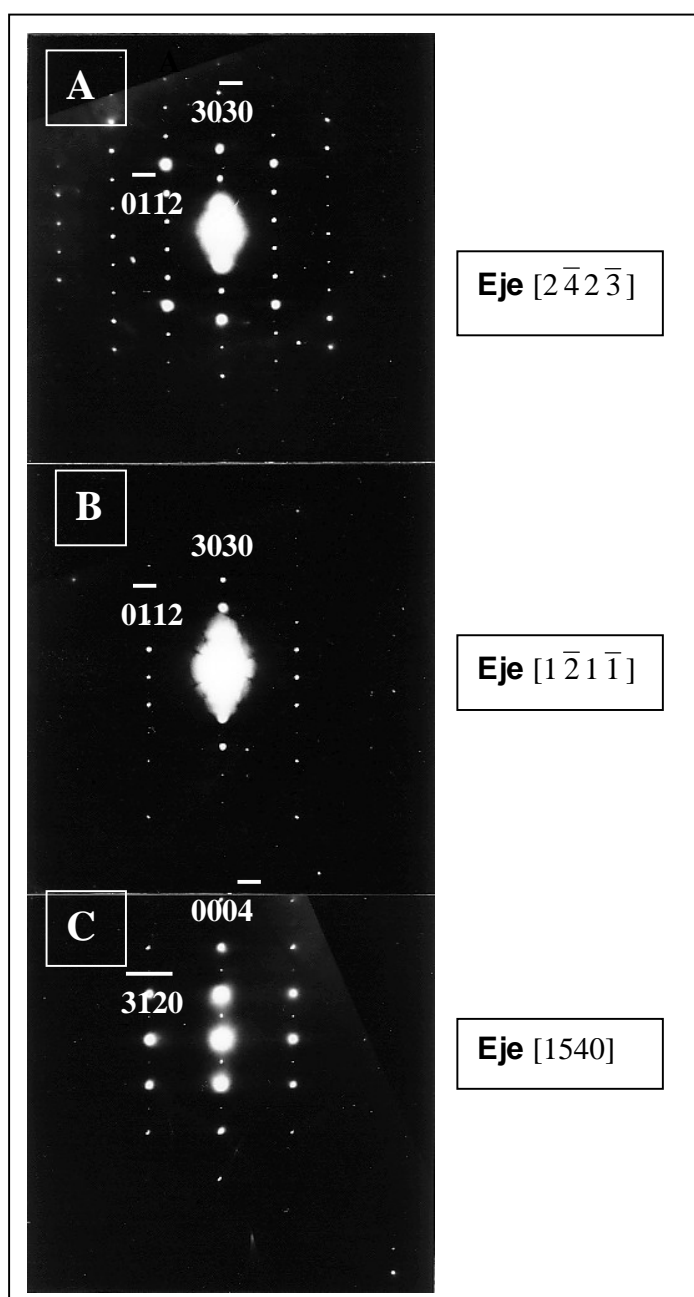


Fig. VII – 39. Diagramas de difracción de la fase relacionada con la fase cristalina Al_5Co_2 . **A)** Eje $[2\bar{4}2\bar{3}]$; **B)** Eje $[1\bar{2}1\bar{1}]$ y **C)** Eje $[1540]$.

La Figura VII - 40 muestra las imágenes de campo claro y campo oscuro obtenidas con las reflexiones $(3\bar{1}\bar{2}0)$ y $(3\bar{1}\bar{2}\bar{1})$ del eje de zona $[1540]$ y la reflexión $(10\bar{1}0)$ señalada en el diagrama de difracción de la Figura VII – 41.

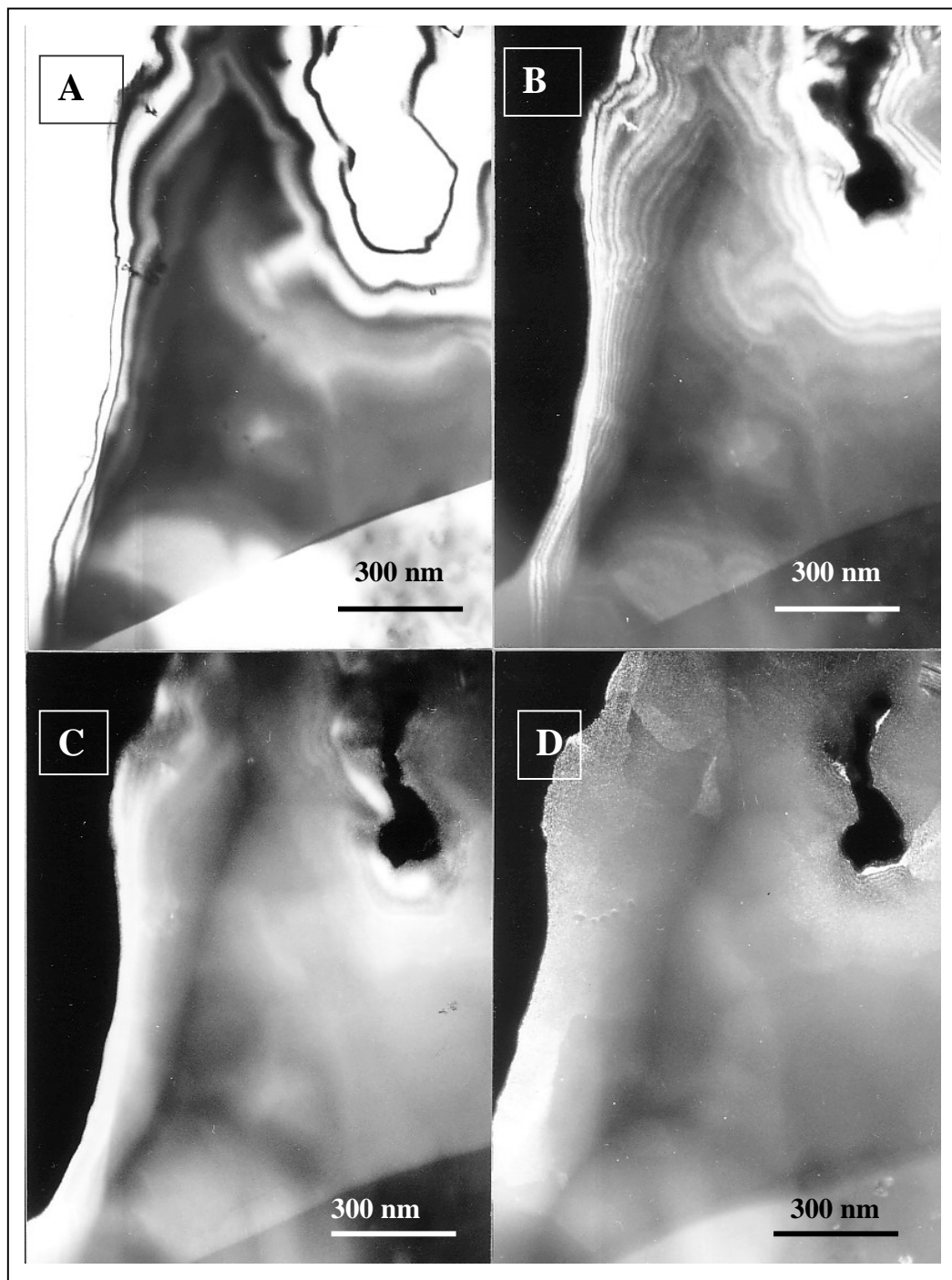


Fig. VII – 40. Imágenes MET de un grano de la fase cristalina relacionada con la fase Al_5Co_2 . **A)** Campo claro; **B, C y D)** Campos oscuros obtenidos con las reflexiones $(3\bar{1}\bar{2}0)$ y $(3\bar{1}\bar{2}\bar{1})$ del eje de zona $[1540]$ y la $(10\bar{1}0)$ señalada en la Figura VII – 41.

Dentro del mismo grano también se observó un diagrama de difracción que parecía tenía una simetría de orden 10, es el que aparece en la Figura VII - 41.

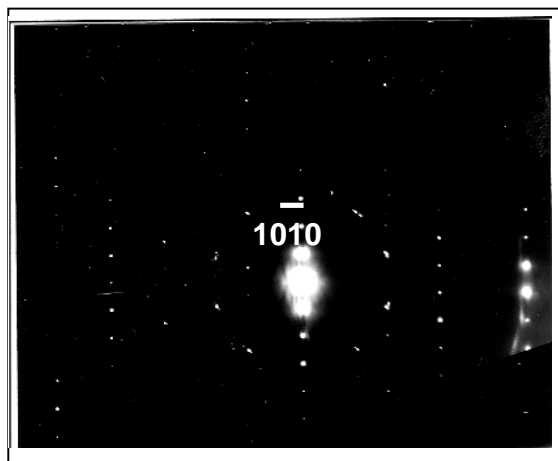


Fig. VII - 41. Diagrama de difracción SAED de la fase relacionada con la fase Al_5Co_2 , mostrando un anillo de 10 máximos.

VII – 3.1.4.3 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE APROXIMANTE CUASICRISTALINA POR MICROSCOPIA DE ALTA RESOLUCIÓN (HREM)

Se han obtenido imágenes de alta resolución en el microscopio electrónico de transmisión JEOL 400 KV perteneciente al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México (IFUNAM).

Se muestran las imágenes por alta resolución de los ejes principales de la fase aproximante Al_5Co_2 . Junto a las mismas también aparecen sus diagramas de difracción por área selecta así como los diagramas obtenidos a través de la transformada de Fourier.

La Figura VII – 42 presenta los ejes de zona $[0001]$, $[1\bar{2}10]$ $[\bar{1}5\bar{4}0]$ y $[01\bar{1}0]$.

En la Figura VII – 43 se puede observar la imagen HREM de esta fase a lo largo del eje de zona $[0001]$.

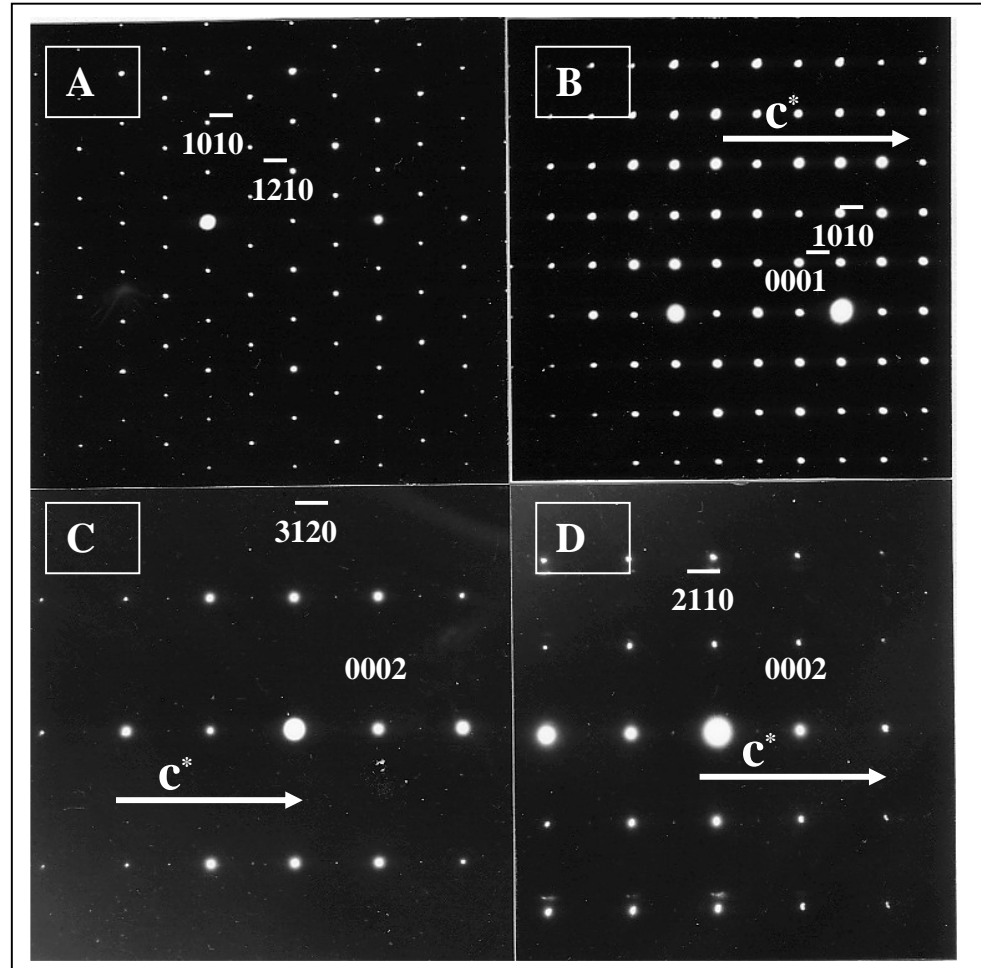


Fig. VII – 42. Diagrama de difracción de área selecta de la fase Al_5Co_2 . **A)** Eje de zona $[0001]$, **B)** Eje $[1\ 2\ 10]$, **C)** Eje $[\bar{1}\ 5\ 40]$ y **D)** Eje $[01\ \bar{1}\ 0]$. Nótese la existencia de las reflexiones prohibidas $(000l)$, $l = 2n+1$, en estos diagramas.

Se eligieron dos zonas señaladas como A y B con diferente contraste para someterlas a un proceso de simulación por ordenador para comparar sus diagramas de difracción obtenidos a través de la transformada de Fourier.

En la Figura VII – 44 aparecen las imágenes obtenidas por simulación, donde la diferencia entre ellas es el espesor y el desenfoque. Guardan una buena correspondencia con las zonas A y B de la Figura VII – 43.

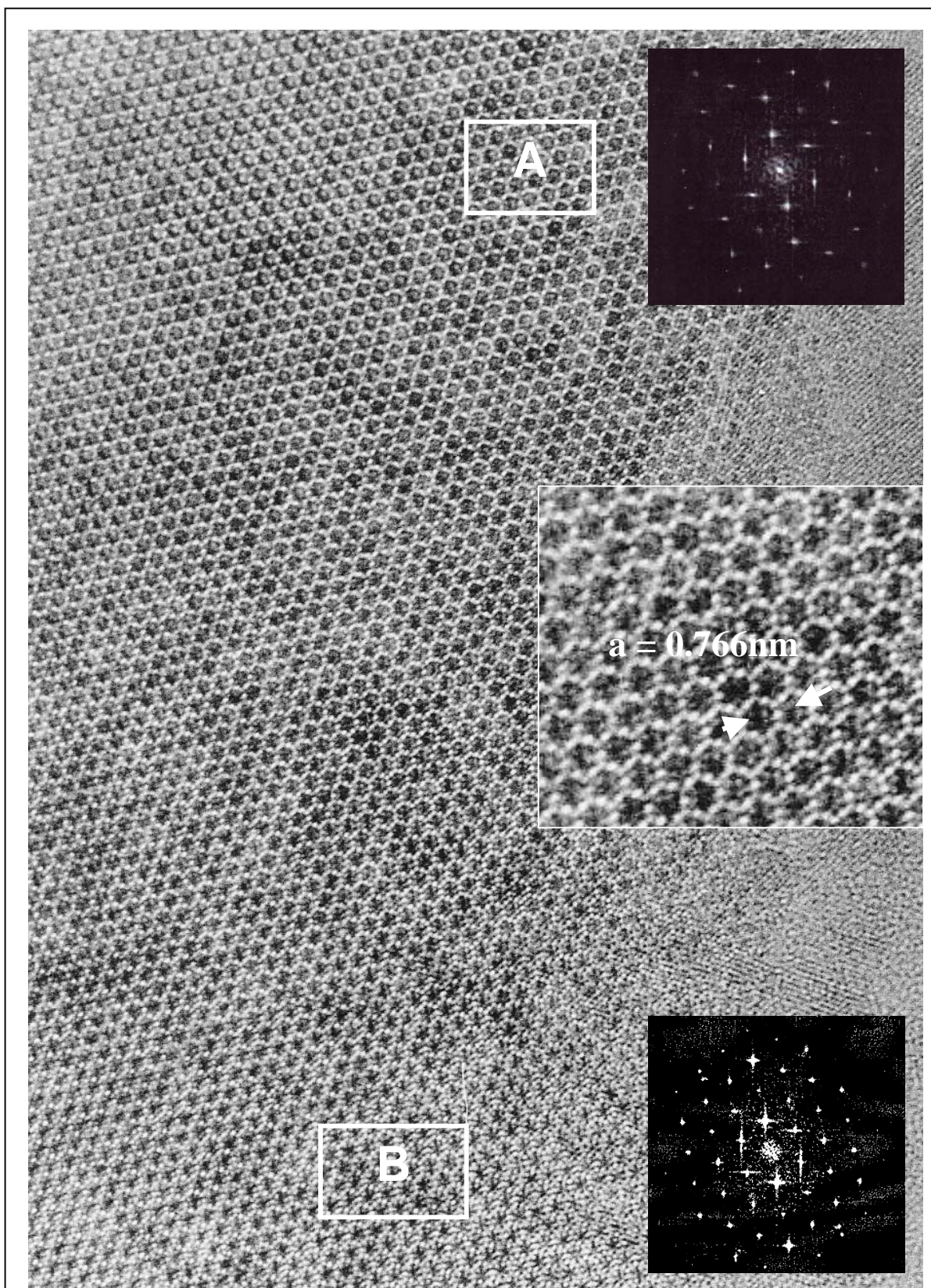


Fig. VII - 43. Imagen de alta resolución (HREM) de un grano de la fase Al_5Co_2 orientado según el eje de zona $[0001]$. Se diferencian dos zonas A y B. Se adjunta sus transformadas de Fourier.

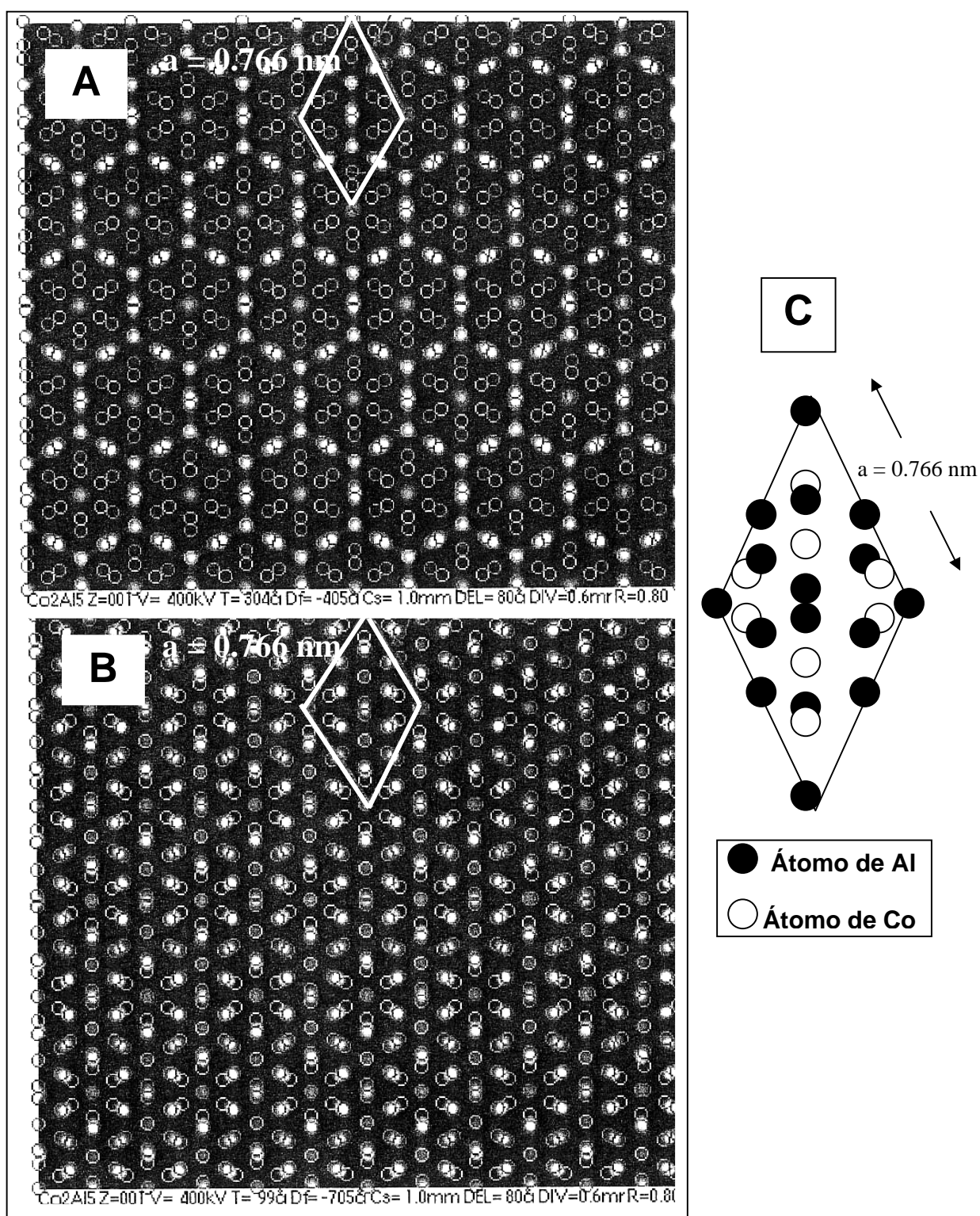


Fig. VII – 44. Simulación por ordenador para el eje de zona $[0001]$ de la fase Al_5Co_2 , utilizando un voltaje de 400 KV y **A)** Espesor 30 nm y desenfoque -40.5 nm y **B)** Espesor 10 nm y desenfoque -70.5 nm . **C)** Posiciones atómicas de Al y Co.

La imagen HREM de la fase Al_5Co_2 obtenida a lo largo del eje de zona $[1210]$ se muestra en la Figura VII – 45. Se inserta su diagrama de difracción obtenido por la transformada de Fourier.

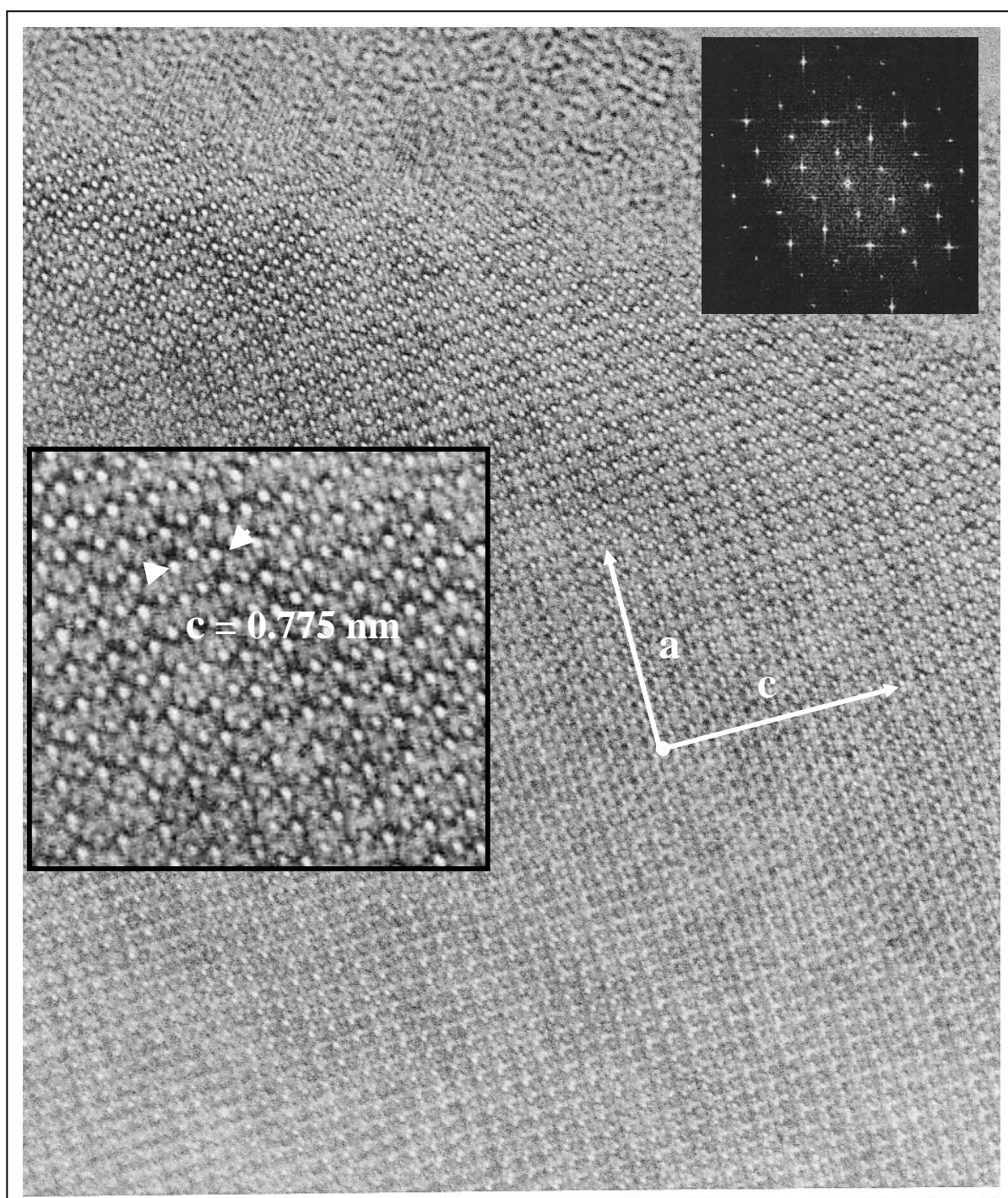


Fig. VII - 45. Imagen de alta resolución (HREM) de un grano de la fase Al_5Co_2 orientado según el eje de zona $[1\bar{2}10]$. Se inserta su transformada de Fourier.

El cambio de contraste observado en la Figura VII – 45, se debe a un cambio de espesor. No se observan defectos.

Se debe indicar que en el diagrama de difracción de área seleccionada (SAED) obtenido experimentalmente se observa la presencia de las reflexiones prohibidas $(000l)$, $l = 2n+1$. Para excluir la doble reflexión debido al espesor, se simularon diagramas de difracción con diferentes espesores llegando hasta 100 nm. Se comprobó que algunas reflexiones se modificaban según el espesor, pero ésto no ocurría en el caso de las reflexiones prohibidas. Se puede observar ésto en la Figura VII – 46.

También se ha realizado una simulación por ordenador en la dirección $[1\bar{2}10]$ para la fase estudiada, considerando este mismo eje y utilizando un voltaje de 400 KV y un espesor de 5 nm y un desenfoque de -60.5 nm (Figura VII – 47). Se obtiene un contraste muy similar al que aparece en la Figura VII – 45.

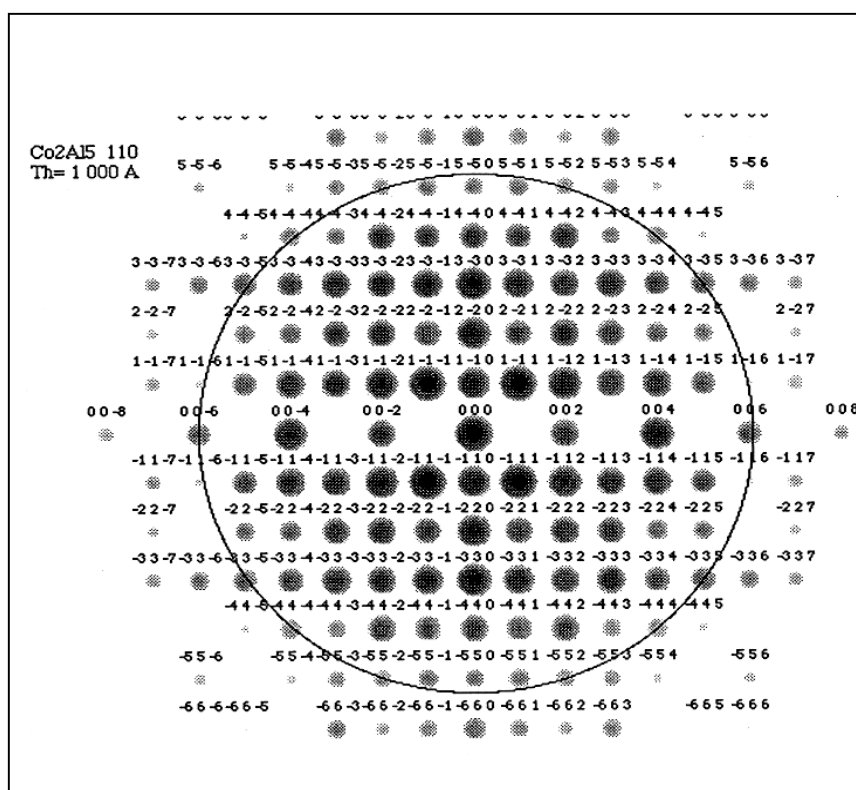


Fig. VII – 46. Diagrama de difracción simulado del eje de zona $[1\bar{2}10]$ de la fase Al_5Co_2 para 100 nm de espesor. Nótese la no existencia de las reflexiones $(00l)$, $l = 2n+1$.

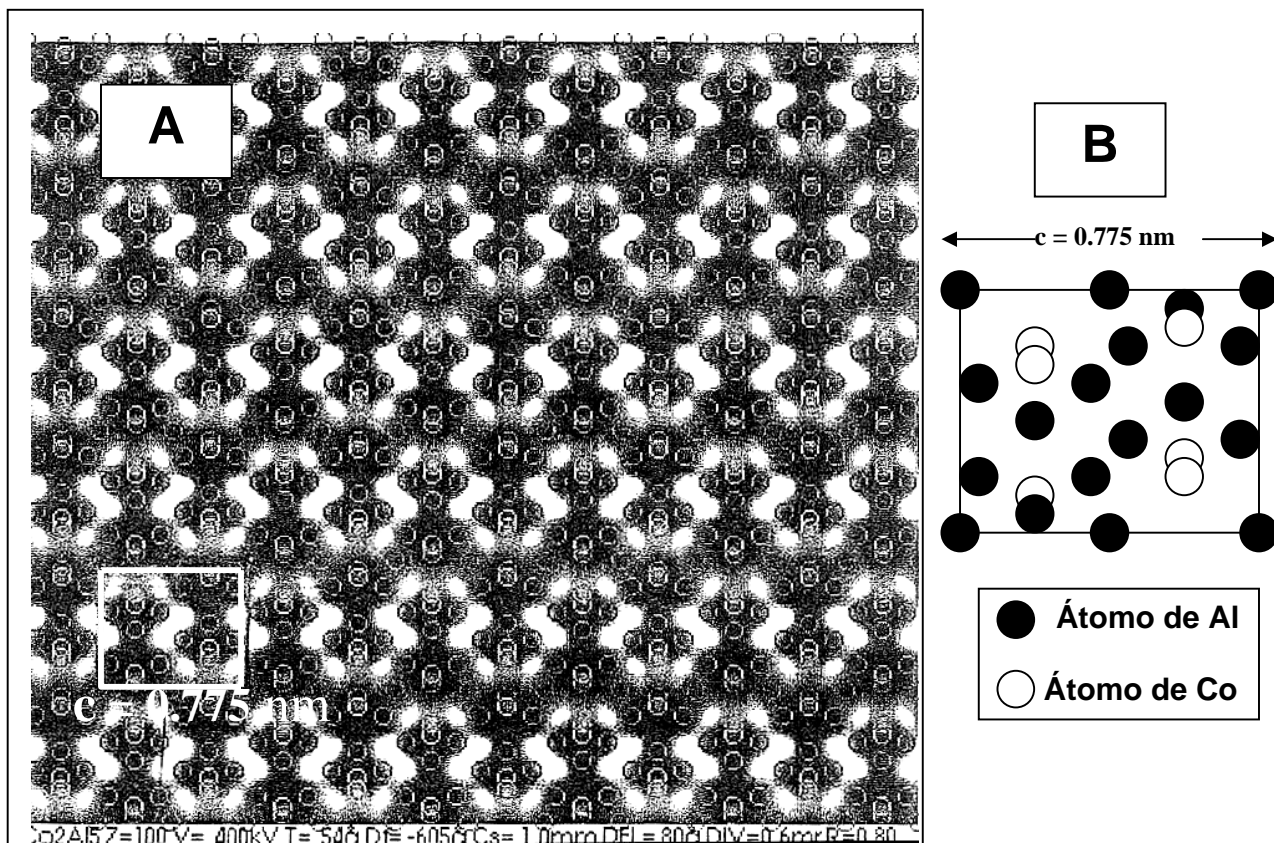


Fig. VII – 47. A) Simulación por ordenador para el eje de zona $[1 \bar{2} 10]$ de la fase Al_5Co_2 utilizando un voltaje de 400 KV, 5 nm de espesor y un desenfoque de -60.5 nm. **B)** Posiciones atómicas de Al y Co.

La imagen HREM de la fase Al_5Co_2 obtenida a lo largo del eje de zona $[\bar{1} \bar{5} \bar{4} 0]$ se muestra en la Figura VII – 48. Se inserta su diagrama de difracción obtenido por la transformada de Fourier.

Se debe indicar que en el diagrama de difracción de área seleccionada (SAED) obtenido experimentalmente, se observa la presencia de las reflexiones prohibidas $(000l)$, $l = 2n+1$. Para excluir la doble reflexión debido al espesor, se simularon diagramas de difracción con diferentes espesores llegando hasta 30 nm. Se comprobó que algunas reflexiones se modificaban según el espesor, pero esto no ocurría en el caso de las reflexiones prohibidas. Se puede comprobar en la Figura VII – 49.

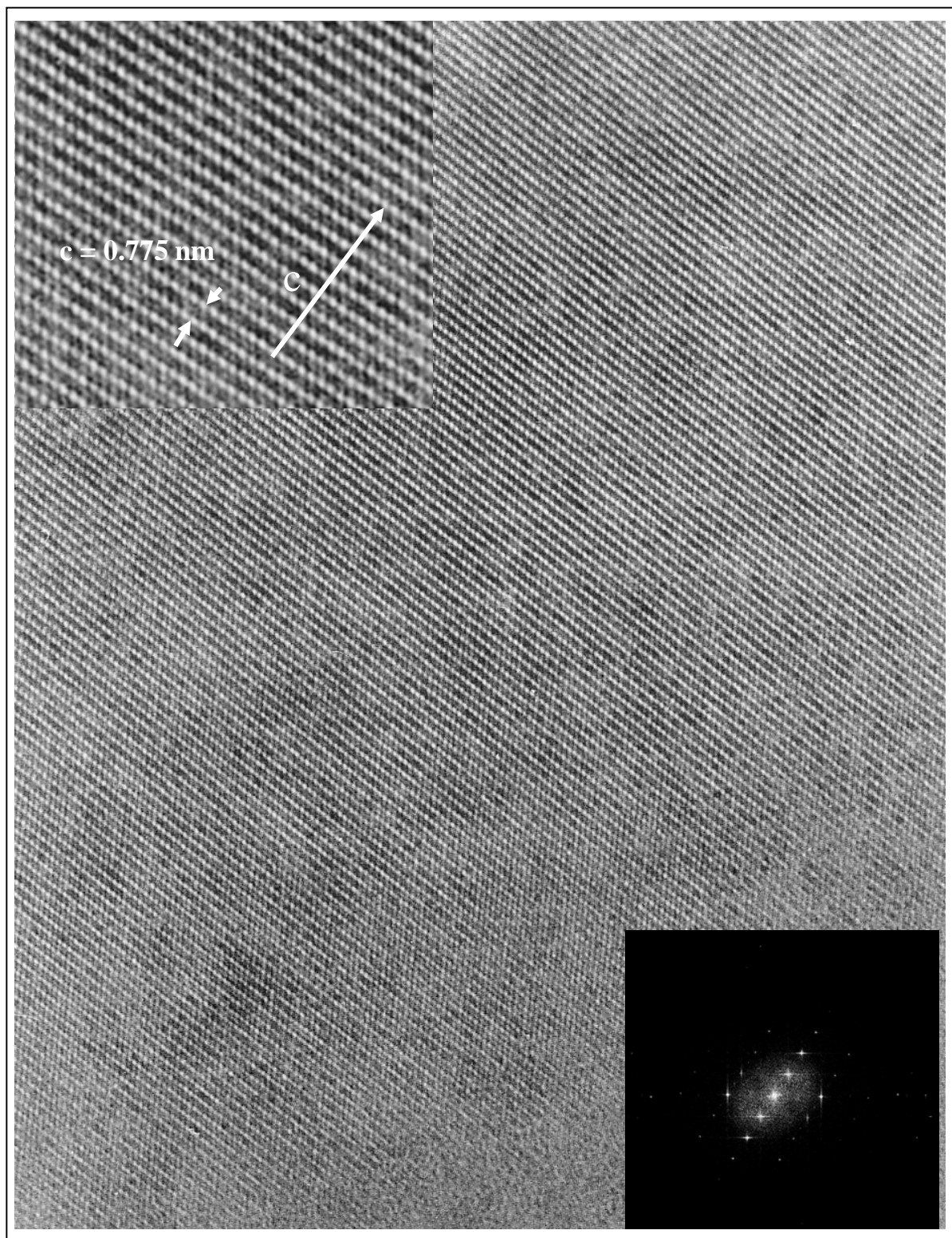


Fig. VII - 48. Imagen de alta resolución (HREM) de un grano de la fase Al_5Co_2 orientado según el eje de zona $[\bar{1}5\bar{4}0]$. Se inserta su transformada de Fourier.

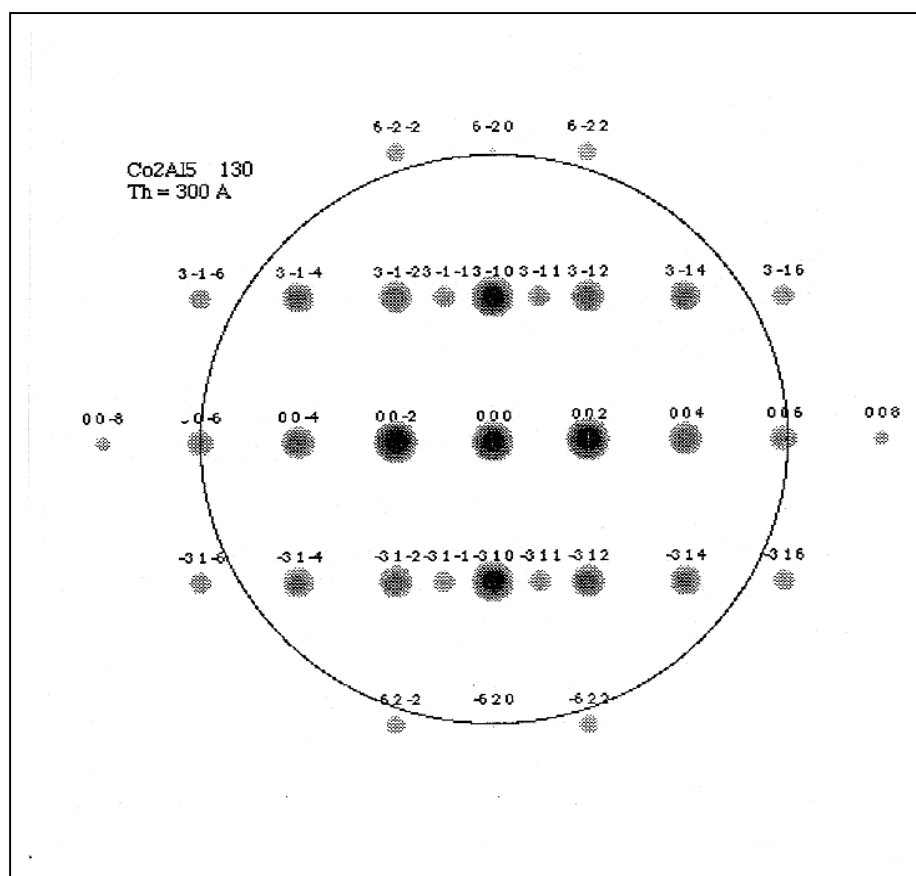


Fig. VII – 49. Diagrama de difracción simulado del eje de zona $[1\ 5\ 4\ 0]$ de la fase Al_5Co_2 para 30 nm de espesor. Obsérvese la no aparición de las reflexiones $(00l)$, $l = 2n+1$.

La imagen HREM de la fase Al_5Co_2 obtenida a lo largo del eje de zona $[01\ \bar{1}\ 0]$ se muestra en la Figura VII – 50. Se inserta su diagrama de difracción obtenido por la transformada de Fourier.

Se debe indicar que se han obtenido experimentalmente varios diagramas de difracción de área seleccionada (SAED) observándose la presencia de las reflexiones prohibidas $(00l)$, $l = 2n+1$ en pocas ocasiones. Para excluir la doble reflexión debido al espesor, se simularon diagramas de difracción con diferentes espesores llegando hasta 30 nm. Se comprobó que algunas reflexiones se modificaban según el espesor, pero esto no ocurría en el caso de las reflexiones prohibidas. Se puede comprobar en la Figura VII – 51.

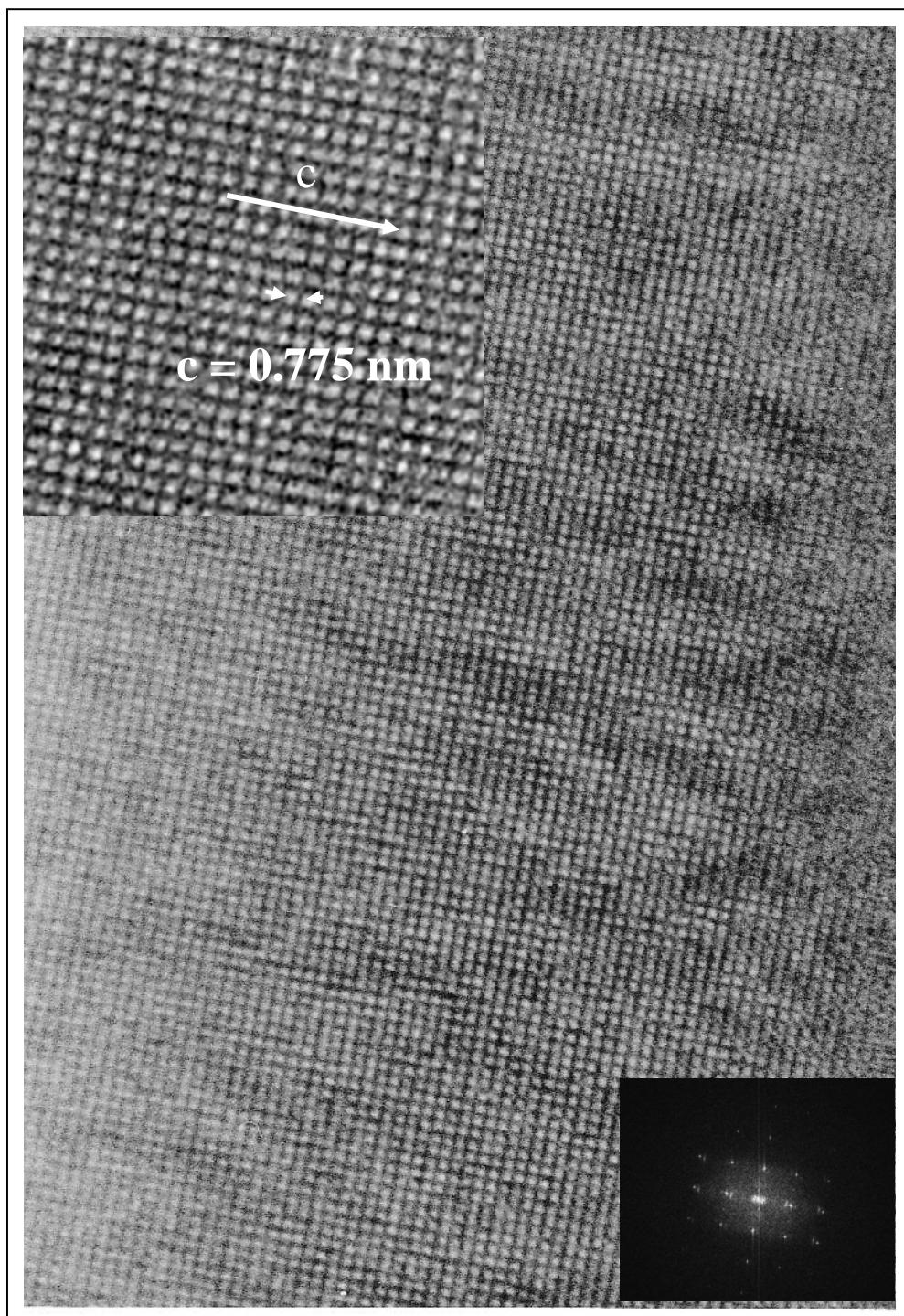


Fig. VII – 50. Imagen de alta resolución (HREM) de un grano de la fase Al_5Co_2 orientado según el eje de zona $[01\bar{1}0]$. Se inserta su transformada de Fourier.

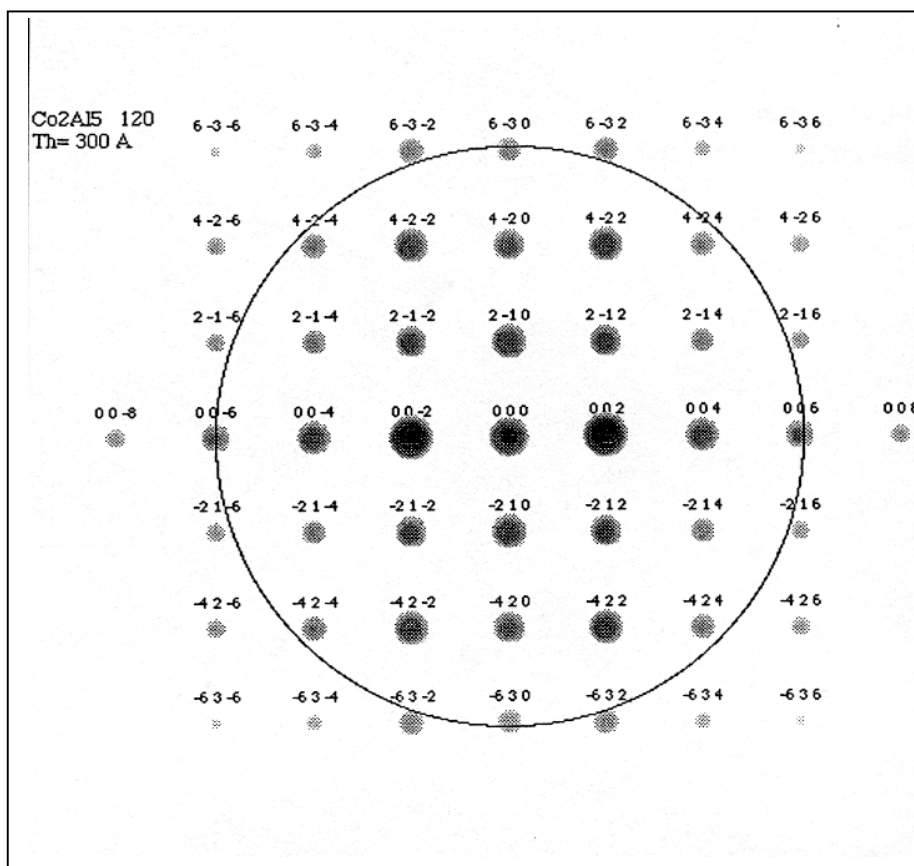


Fig. VII – 51. Diagrama de difracción simulado del eje de zona [0110] de la fase Al_5Co_2 para 30 nm de espesor. Nótese la no existencia de las reflexiones $(00l)$, $l = 2n+1$.

Todas las simulaciones sobre la celda hexagonal se han realizado utilizando los datos sobre sus posiciones atómicas obtenidas de Bradley y al.⁴⁹, Yamamoto et al.⁵⁰ y Newkirk et al.⁵¹.

Las características principales de la fase Al_5Co_2 encontrada en la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ están de acuerdo con los modelos propuestos por los autores anteriores excepto en la observación de reflexiones prohibidas $(000l)$, $l = 2n+1$, que está en desacuerdo con el grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$.

La fase aproximante cuasicristalina Al_5Co_2 en el recubrimiento, presenta una celda unitaria hexagonal. Sus parámetros de red son $a = 0.766$ y $c = 0.775$ nm. La Figura VII – 39 muestra algunos ejes característicos.

Su composición corresponde a $Al_5CoCr_{0.5}Fe_{0.5}$, donde el Co ha sido sustituido por Cr y Fe.

En la Figura VII – 42 se pueden observar los ejes principales en cuyas orientaciones se han obtenido imágenes de alta resolución que aparecen en las Figuras VII – 43, 45, 48 y 50.

Se aprecian diferentes contrastes de fase debidos a cambios de espesor. No aparecen defectos.

VII - 4 MUESTRA DEL RECUBRIMIENTO ANTERIOR, CALENTADA “IN SITU” EN EL PORTAMUESTRAS DEL MET.

Posteriormente, se sometió a una muestra del recubrimiento a un calentamiento in situ desde 400 a 900° C en el portamuestras de calentamiento del microscopio con el fin de observar su posible transformación, tanto en su aspecto como en su estructura. Se obtuvieron diagramas de difracción de área seleccionada.

En la serie de imágenes que aparecen en la Figura VII – 52, se presenta una zona de la muestra sin calentamiento, los diagramas SAED a diferentes temperaturas y la imagen de la muestra después de calentarla a 800°C.

No se observa ningún cambio en la geometría de los diagramas de difracción, salvo en la disminución de intensidad; sin embargo, comienza a aparecer un punteado negro en la matriz y unas manchas blancas que parecen aglomerados de vacantes.

Si calentamos la muestra hasta 900°C, se observa en la imagen de campo claro que aumentan las vacantes tanto en tamaño como en número.

Si consideramos una zona de esta imagen que tiene la parte exterior más clara que la interna y tomamos un diagrama de difracción de la parte más externa y un campo oscuro con la reflexión 1 del diagrama obtenido, se pueden observar con más claridad tanto las partículas como las posibles vacantes.

Todo esto se puede observar en la Figura VII – 53.

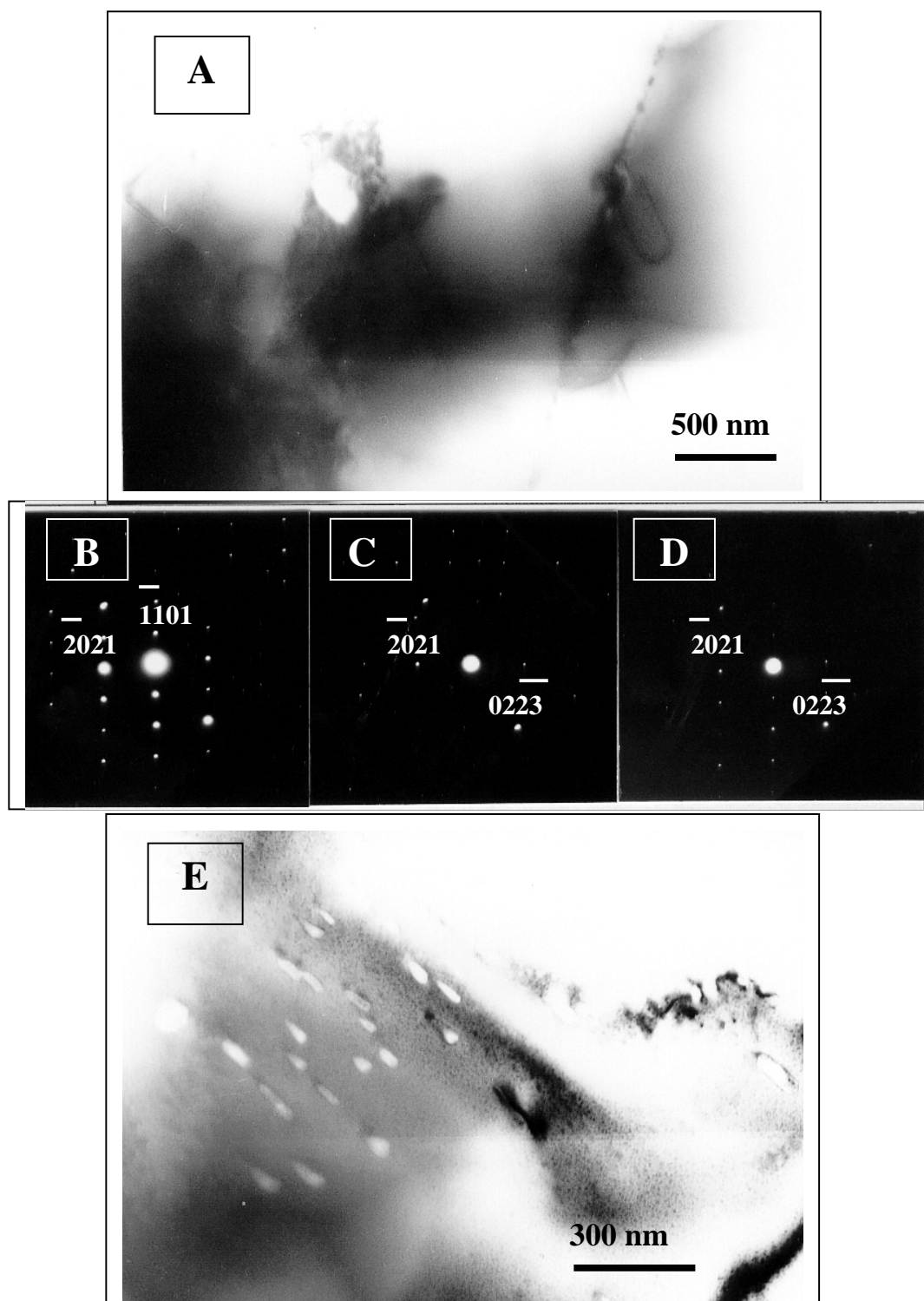


Fig. VII – 52. **A)** Campo claro de una muestra sin calentar; **B)** Diagrama de difracción de la muestra calentada a 450°C; **C)** Diagrama de difracción de la muestra calentada a 500°C (Eje de zona $[\bar{1}5\bar{4}6]$); **D)** Diagrama de difracción de la muestra calentada a 700°C y **E)** Campo claro de la muestra calentada a 800°C.

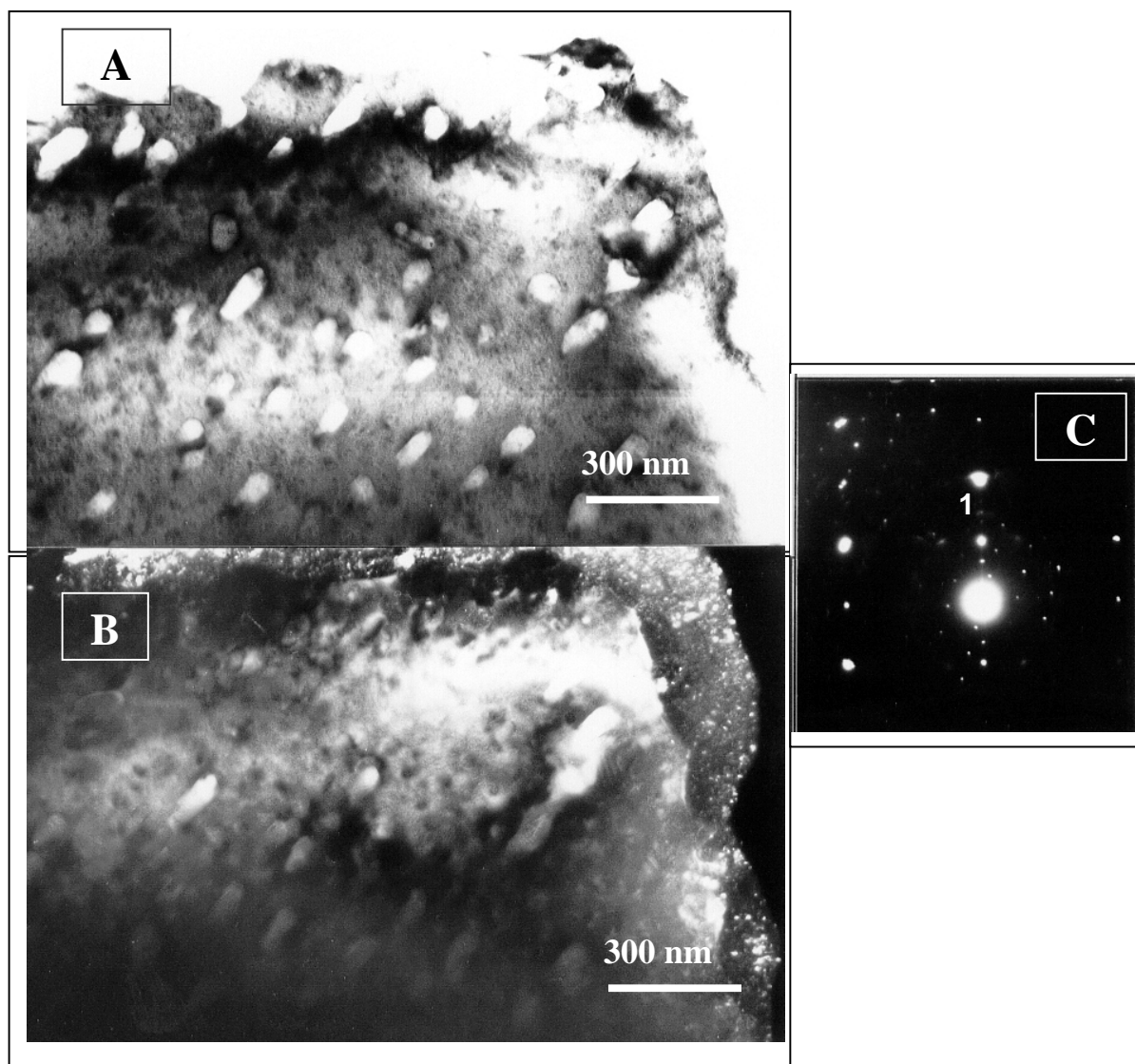


Fig. VII - 53. **A)** Campo claro de la muestra calentada a 900°C; **B)** Campo oscuro tomado con la reflexión 1 del diagrama SAED y **C)** Diagrama de difracción SAED de la zona externa señalada en A).

En la Figura VII – 54 y en la Figura VII – 55, se presentan los diagramas de difracción correspondientes a la zona interna y a la zona externa para una misma posición. Estas figuras demuestran que la zona interna sigue siendo Al_5Co_2 .

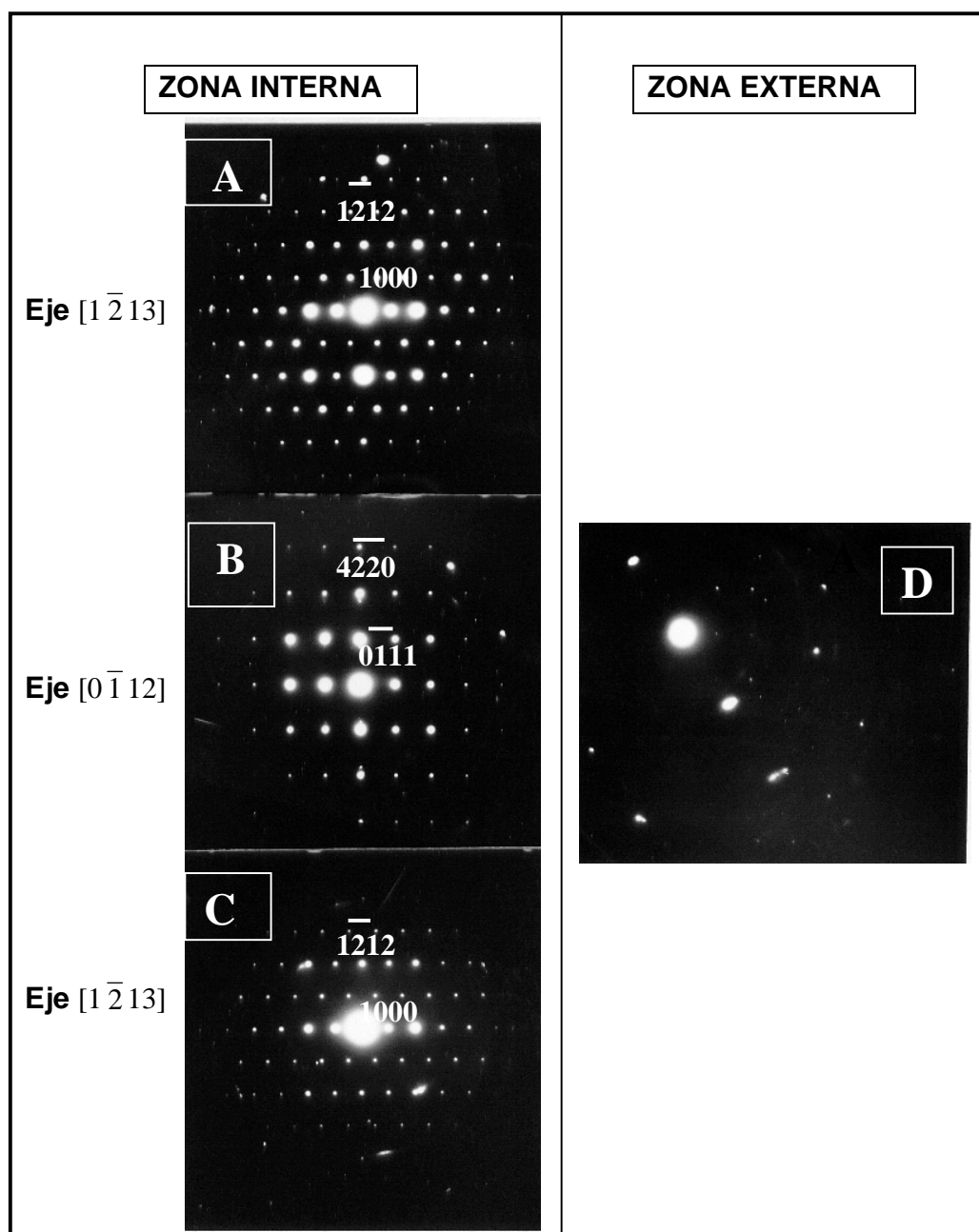


Fig. VII – 54. Diagramas de difracción de la zona interna, fase relacionada con la fase cristalina Al_5Co_2 . **A)** Eje $[1\ 2\ 13]$; **B)** Eje $[0\ 1\ 12]$ y **C)** Eje $[1\ 2\ 13]$ y de la zona externa **D)** en la que aparecen otras reflexiones de una fase diferente sin identificar.

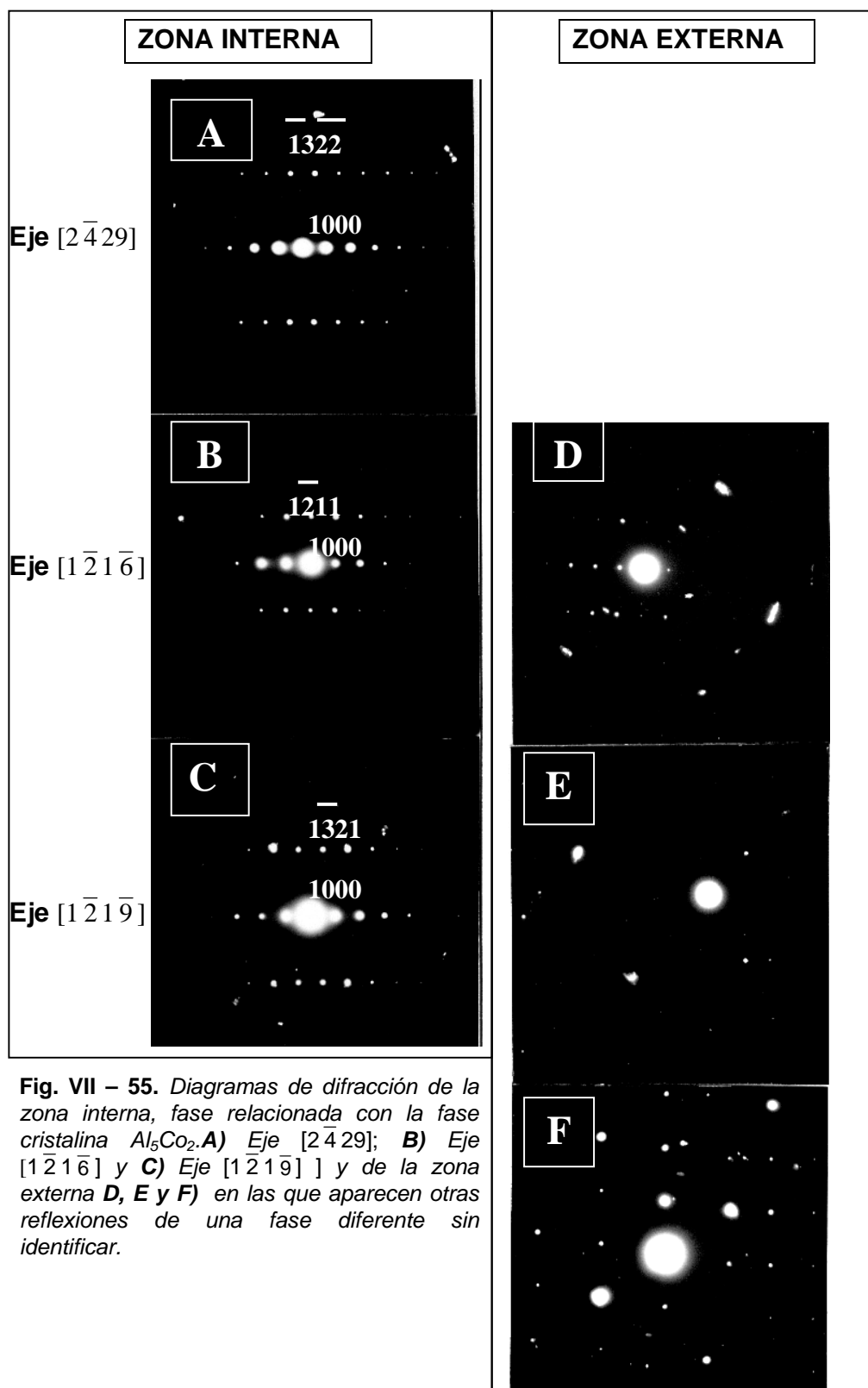


Fig. VII – 55. Diagramas de difracción de la zona interna, fase relacionada con la fase cristalina Al_5Co_2 . **A)** Eje $[2\bar{4}29]$; **B)** Eje $[1\bar{2}1\bar{6}]$ y **C)** Eje $[1\bar{2}1\bar{9}]$ y de la zona externa **D, E y F)** en las que aparecen otras reflexiones de una fase diferente sin identificar.

Según lo observado en las figuras anteriores, la zona interna estudiada corresponde a una fase cristalina relacionada con la fase hexagonal Al_5Co_2 , mientras que la parte externa son partículas pequeñas de una fase diferente que no se ha podido identificar.

Podemos concluir que en el recubrimiento hemos descubierto la presencia de dos fases cristalinas, que están relacionadas con las que hemos encontrado en el polvo, Al_5Co_2 y Al_9Cr_4 . No se ha encontrado un claro indicio de la fase decagonal.

Cuando la muestra se ha sometido a un calentamiento in situ de hasta 900°C en el portamuestras del microscopio, ha habido un cambio en el aspecto de la misma. Ha aparecido un punteado en las imágenes de campo oscuro, que parece corresponder a una nueva fase que no hemos logrado identificar. Además debido al calentamiento, se han producido vacantes.

VII - 5 RECUBRIMIENTO OBTENIDO POR LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA EN VACÍO DE LA ALEACIÓN $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, EN FORMA DE POLVO, SOBRE UNA SUPERALEACIÓN BASE NÍQUEL DEL TIPO IN100, Y POSTERIOR TRATAMIENTO TÉRMICO A 900 ° C DURANTE 24 HORAS.

Las probetas que se habían recubierto, se sometieron a un tratamiento térmico consistente en un calentamiento a 900° C en atmósfera de Argón, durante 24 horas, seguido de un enfriamiento al aire. La probeta tratada se puede observar en la Figura VII – 56.

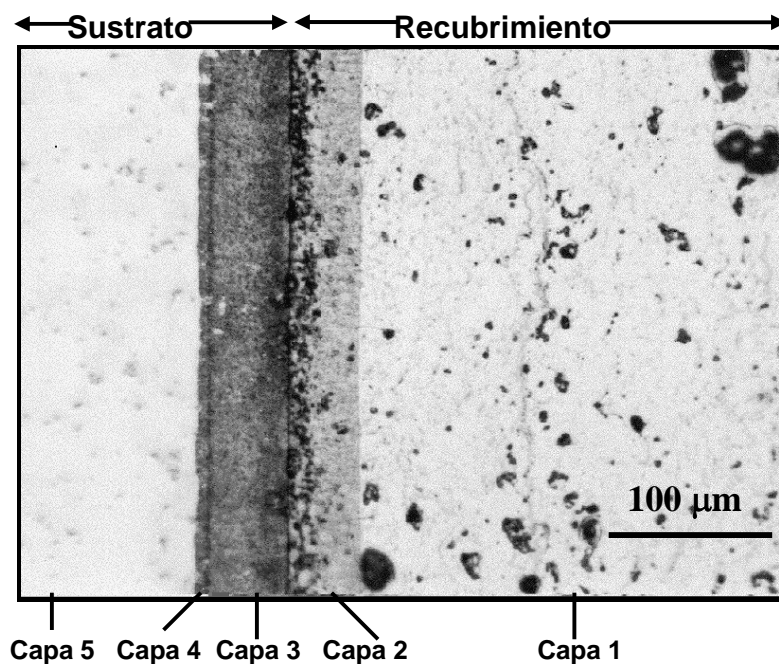


Fig. VII – 56. *Probeta recubierta y tratada. Se puede observar el efecto de la interdifusión entre el sustrato y el recubrimiento.*

Por efecto del tratamiento se produce una interacción entre el recubrimiento y el sustrato, que trae consigo la difusión de aluminio procedente del recubrimiento hacia el sustrato y de níquel procedente del sustrato hacia el recubrimiento.

Debido a ello se pueden identificar las siguientes capas:

- **Capa 1:** Recubrimiento
- **Capa 2:** Recubrimiento + Difusión del sustrato
- **Capa 3:** Sustrato + Difusión del recubrimiento
- **Capa 4:** Sustrato + Barrera de carburos
- **Capa 5:** Sustrato

VII – 5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para la identificación de las fases presentes en las capas antes señaladas, se procedió al lijado de la primera de ellas hasta más o menos la mitad de su espesor, controlando la profundidad del pulido mediante la inspección del corte transversal realizado.

Una vez preparada la probeta se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Hay que indicar que la profundidad de penetración de la radiación X para este tipo de material, se puede estimar en 20 μm aproximadamente.

En la Figura VII – 57 se puede observar el diagrama de difracción de rayos X de la **capa 1**, que es coincidente con el de la fase Al_5Co_2 , presente en el polvo con el que se ha preparado el recubrimiento.

En el diagrama de difracción de rayos X de la **capa 2**, que se presenta en la Figura VII – 58, junto a la fase Al_5Co_2 va apareciendo una fase cúbica de NiAl.

La **capa 3**, a la que corresponde el diagrama de difracción de rayos X de la Figura VII – 59, está constituida fundamentalmente por la fase cúbica NiAl.

En la **capa 4** debido a su pequeño espesor, se obtuvo además de la información procedente de la misma, la correspondiente a la inmediatamente inferior, el sustrato. Se presenta en la Figura VII – 60.

La Figura VII – 61, muestra el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la **capa 5**, que corresponde a una superaleación del tipo Ni-Co-Cr-Al-Ti, y coincide con el sustrato.

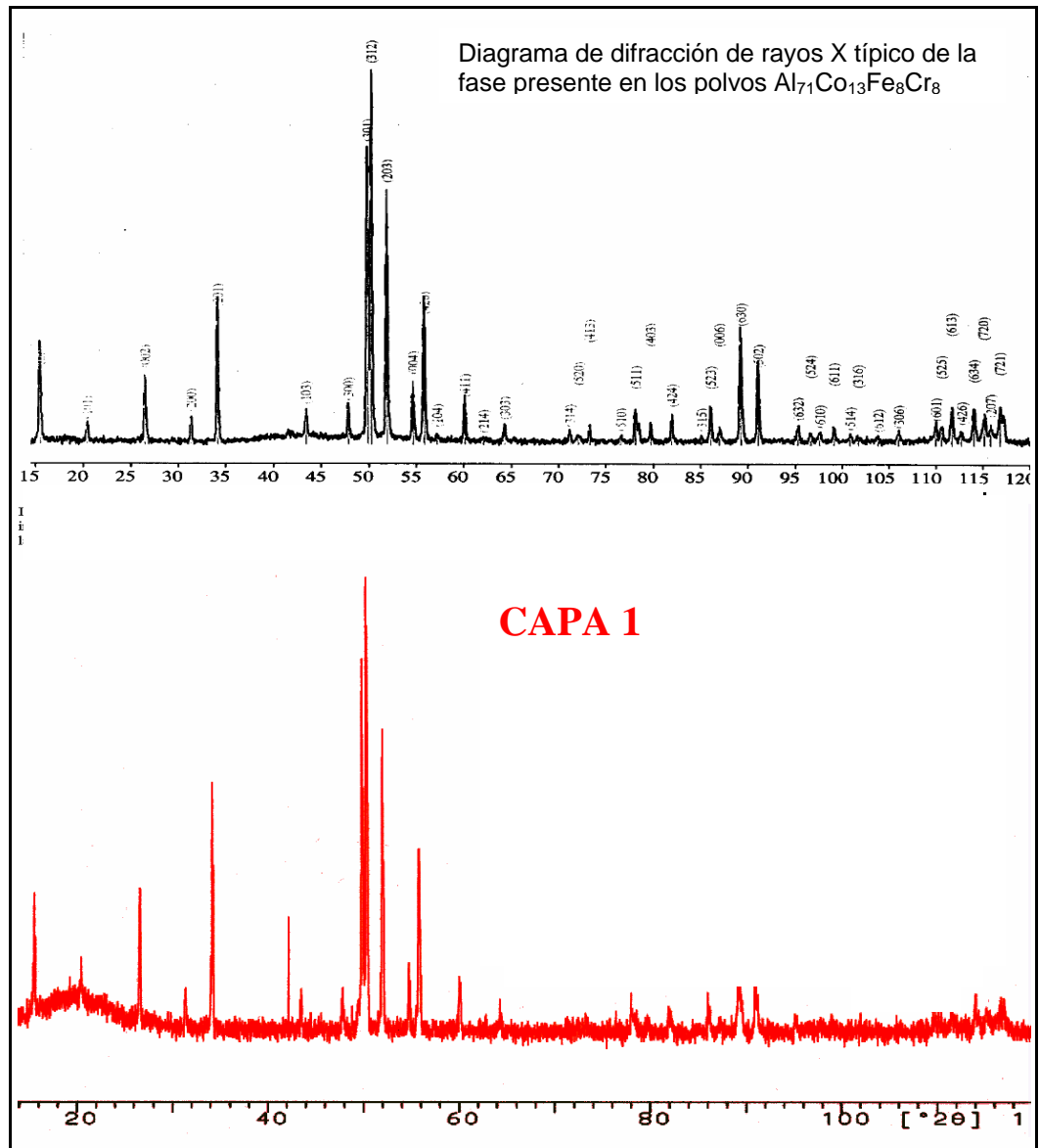


Fig. VII – 57. En la parte inferior, difractograma correspondiente a la Capa1, que coincide con la estructura de la fase Al_5Co_2 . Arriba se presenta el diagrama de difracción de rayos X típico de los polvos de los cuales se obtuvieron los recubrimientos.

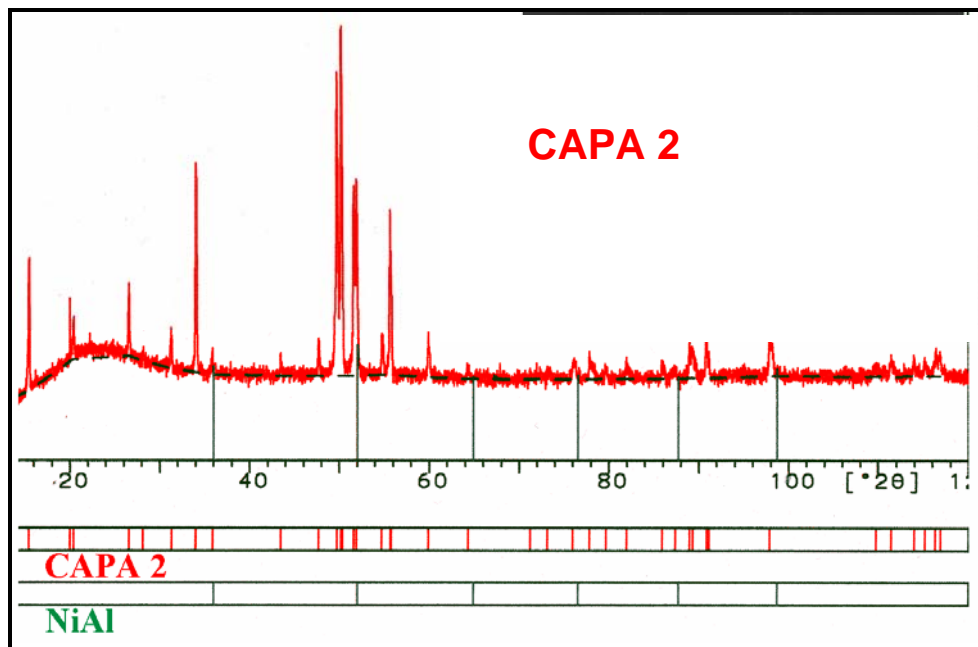


Fig. VII – 58. Diagrama de difracción de rayos X de la capa 2 en el que se puede identificar al constituyente principal Al_5Co_2 y se comienza a revelar la presencia de una fase cúbica de NiAl .

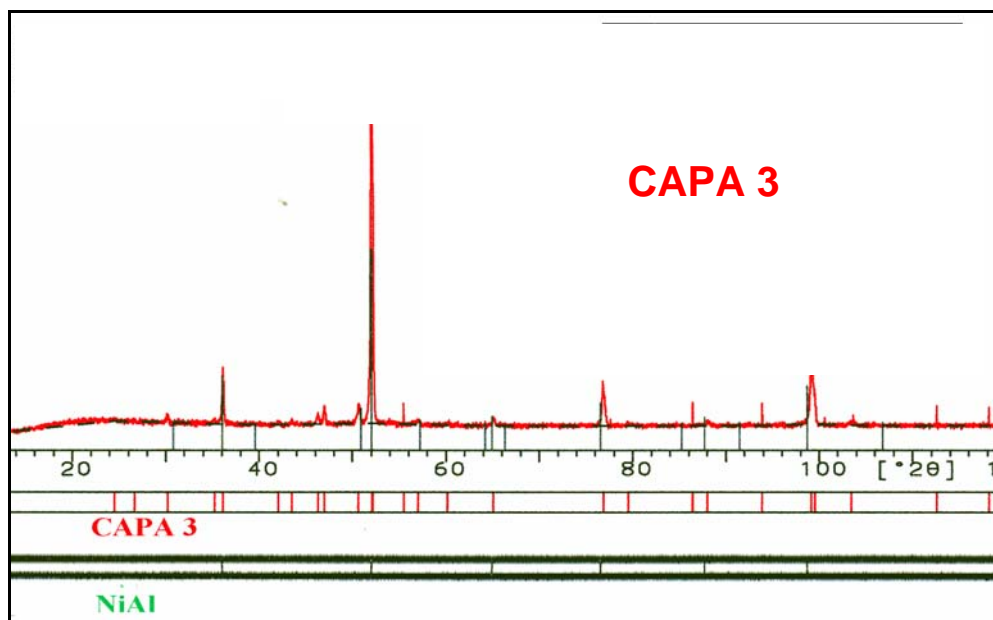


Fig. VII – 59. Diagrama de difracción de rayos X de la capa 3 en el que se puede identificar como constituyente principal la fase cúbica NiAl .

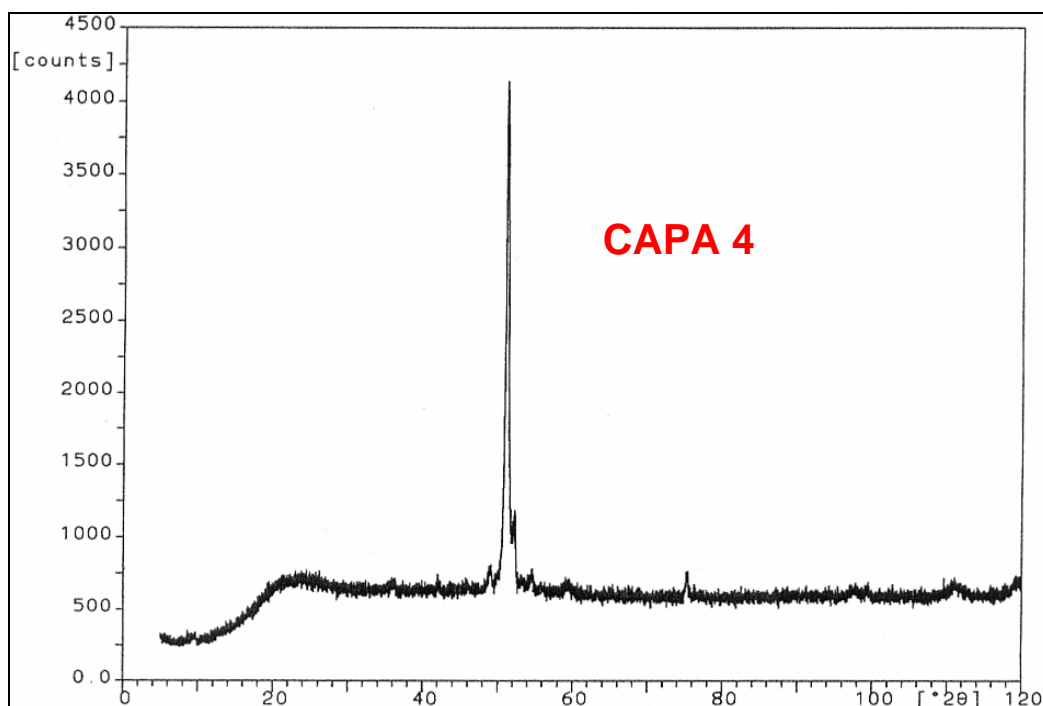


Fig. VII – 60. Diagrama de difracción de rayos X de la capa 4 donde se concentran gran cantidad de carburos.

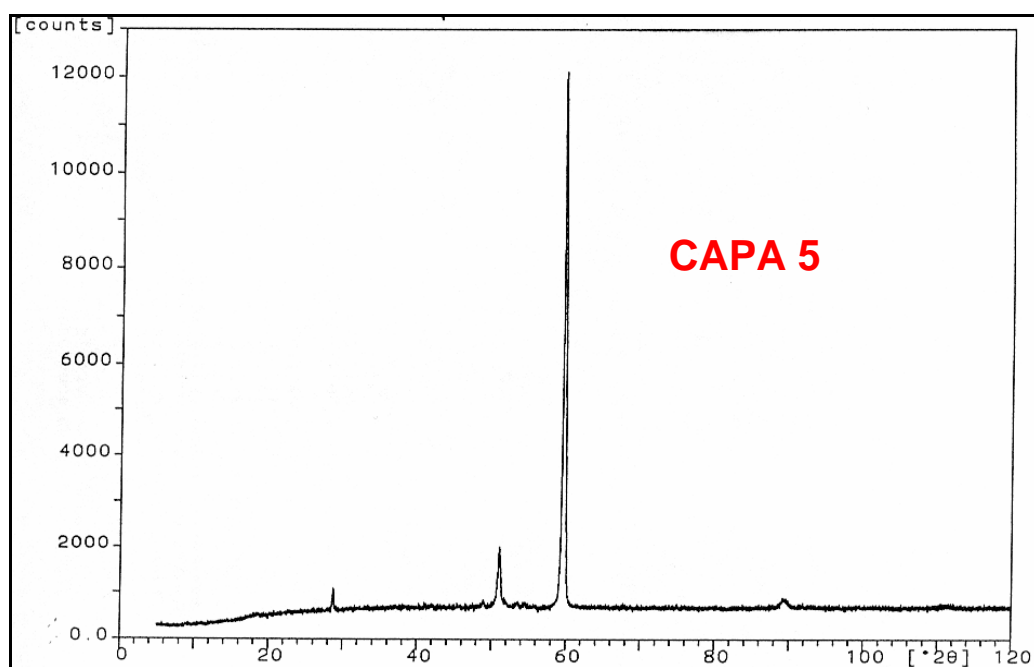


Fig. VII –61. Diagrama de difracción de rayos X de la capa 5 característico de una superaleación del tipo Ni-Co-Cr-Al-Ti.

VII – 5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Probetas con el recubrimiento de $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ y tratadas térmicamente fueron examinadas en el MEB. Se realizaron análisis sobre la sección transversal y en cada una de las capas, utilizando el sistema analítico de dispersión de energías (EDS) incorporado al MEB.

Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 13.

% Atómico Zonas	Al	Co	Fe	Cr	Ni	Mo	V	Ti
Capa 1	75.66	10.68	6.51	6.86	---	---	---	---
Capa 2	62.25	16.18	9.36	10.62	1.21	0.06	0.13	0.19
Capa 3	62.39	9.83	3.76	4.78	16.46	0.91	0.17	1.71
Capa 4	31.13	12.65	1.00	14.55	28.01	3.70	1.65	7.31
Capa 5	15.82	15.58	0.98	11.05	48.04	2.48	1.14	4.91

Tabla 13. Composición química (%At.) de las cinco capas identificadas.

Podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- Si multiplicamos los resultados obtenidos para la composición de la **Capa 1** por 0.09, se obtiene $\text{Al}_7\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, fase que está relacionada con la fase aproximante cuasicristalina Al_5Co_2 , conteniendo más concentración de Al y presentando la sustitución de Co por Cr y Fe.
- Si multiplicamos los resultados obtenidos para la composición de la **Capa 2** por 0.64, se obtiene $\text{Al}_4\text{CoFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.7}$ más trazas de Ni, es decir, presenta menos concentración de Al y la sustitución de Co por Cr y Fe, así como hay una difusión de Ni procedente de la superaleación.

- Se aprecia en la **Capa 2** un empobrecimiento de Al como consecuencia de la difusión del mismo hacia el sustrato, así como la presencia de algo de Ni, que no forma parte de la composición del recubrimiento, debido a haber sido difundido desde el sustrato.
- En la zona correspondiente a la **Capa 3**, que se encuentra dentro del sustrato, se observa un aumento de la concentración de Al que alcanza el mismo nivel que en la **Capa 2**, como consecuencia de la difusión de dicho elemento hacia el sustrato. Así mismo, también se produce en esta capa una disminución de la concentración de Cr, Mo y Ti, que es posible que a consecuencia de la reacción entre el Ni y Al, sean desplazados hacia el interior del sustrato.
- Como consecuencia de la pérdida de Al en la **Capa 2** del recubrimiento, se generan vacantes que originan porosidad que anteriormente no existía y que progresa a medida que la difusión crece (efecto Kirkendall).
- En la **Capa 4**, que es la más fina, se observa el enriquecimiento en Cr, Ti y Mo. Este efecto se produce por el desplazamiento de dichos elementos de la **Capa 3**, formándose fases ricas en estos elementos.
- El análisis por EDS de las capas confirma lo que ya se había detectado por difracción de rayos X, es decir,
 - la existencia en la **Capa 1** de una fase de características similares a la fase hexagonal Al_5Co_2 .
 - la reacción entre Al y Ni apareciendo ya indicios de la fase cúbica NiAl en la **Capa 2**, y siendo prácticamente mayoritaria dicha fase en la **Capa 3**.

VII – 5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

La muestra que se ha empleado para este estudio se ha obtenido utilizando la técnica denominada método de sección transversal (“cross section”), que ya se ha explicado en el apartado VI – 2.5 (Procedimiento experimental).

Con este procedimiento se consigue duplicar la zona que interesa para hacer el estudio. Posteriormente, se introdujo en un adelgazador iónico para conseguir la perforación de la misma.

Este proceso a parte de laborioso fue muy largo ya que sólo el adelgazamiento iónico pasó de 100 horas en cada una de las muestras.

Las fases encontradas en el MET fueron:

- a) Fase aproximante cuasicristalina relacionada con la fase Al_5Co_2 .**
- b) Fase cristalina NiAl .**

VII – 5.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE APROXIMANTE Al_5Co_2

Esta fase ha sido caracterizada por transmisión, tanto analíticamente, por el sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET, como cristalográficamente por difracción de electrones.

Después de repetidos análisis en distintos granos y en diferentes zonas, se obtiene como media los resultados que aparecen en el espectro EDS de la Figura VII – 62 y en la Tabla 14 correspondiente.

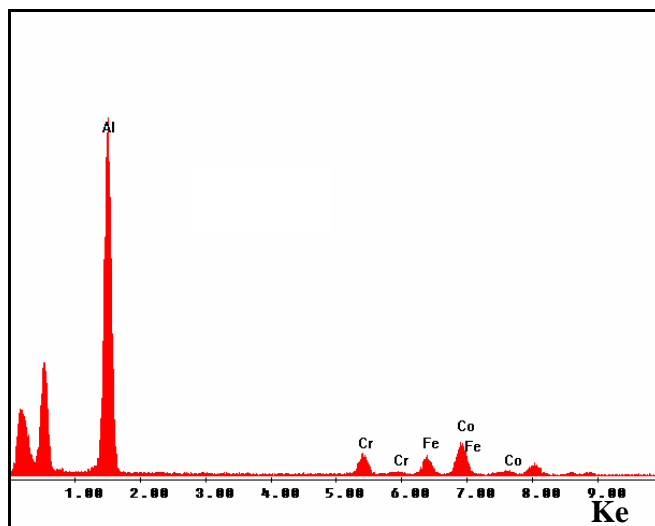


Fig. VII – 62. Espectro EDS de la fase aproximante cuasicristalina relacionada con la fase Al_5Co_2 .

% Atómico	Al	Co	Cr	Fe
Fase Al_5Co_2	68.6	15.5	7.9	8.0

Tabla 14. Composición química en % atómico de la fase aproximante hexagonal relacionada con la fase Al_5Co_2 .

Multiplicando por 0.07 las composiciones que aparecen en la Tabla 14, obtenemos $Al_5CoCr_{0.5}Fe_{0.5}$, en el que hay un exceso de Al y una baja concentración de Co, pero con sustituciones de Cr y Fe.

La Figura VII – 63 muestra el grano del que se han obtenido los diagramas de difracción de área seleccionada (SAED), que aparecen en la Figura VII - 64.

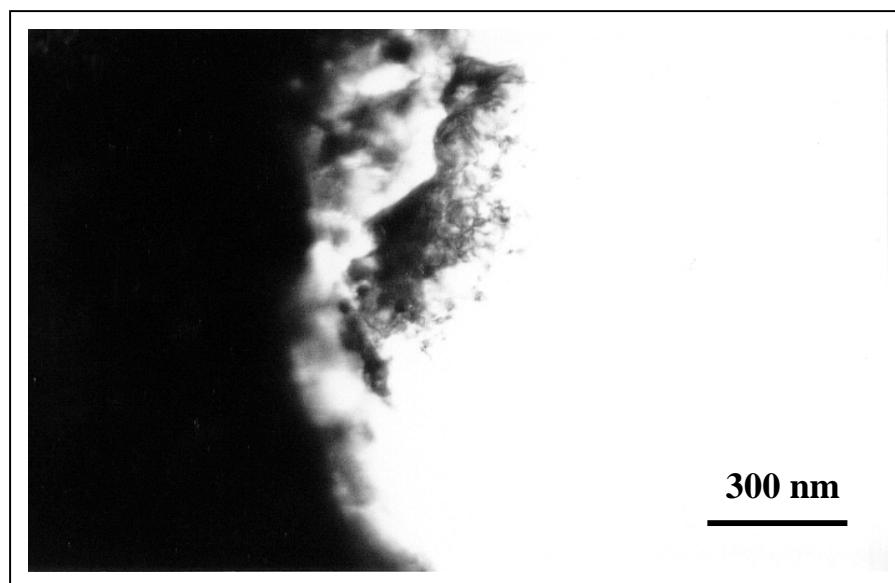


Fig. VII -63. Zona de la que se han tomado los diagramas de difracción

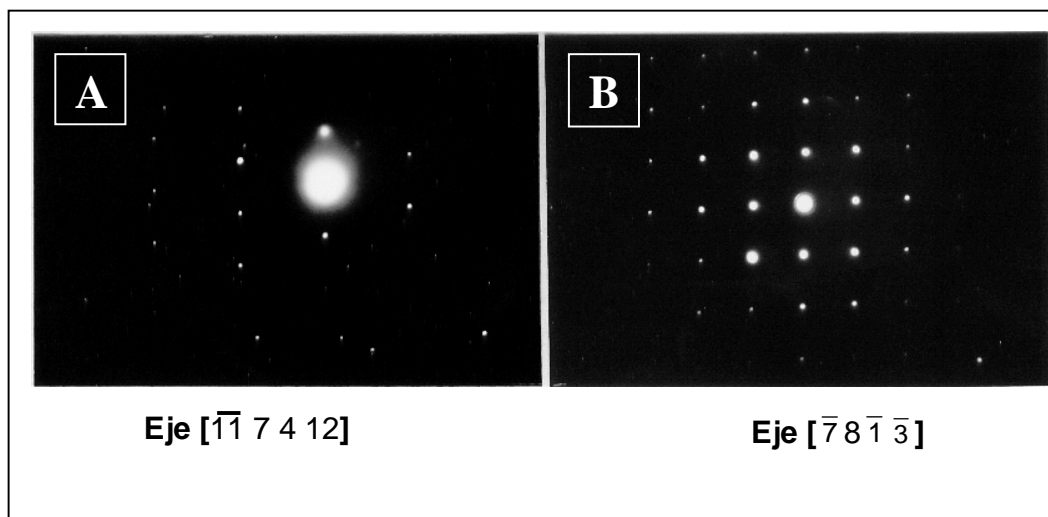


Fig. VII - 64. Diagramas de difracción por área selecta (SAED) de la fase relacionada con la fase cristalina Al_5Co_2 . **A)** Eje $[\bar{1}\bar{1} 7 4 12]$ y **B)** Eje $[\bar{7} 8 \bar{1} \bar{3}]$.

La Figura VII - 65, muestra las imágenes de campo claro y campo oscuro obtenidos con la reflexión $(11\bar{2}1)$ y $(\bar{2}20\bar{3})$ del eje de zona $[\bar{1}174\ 12]$ que aparece en la Figura VII - 64.

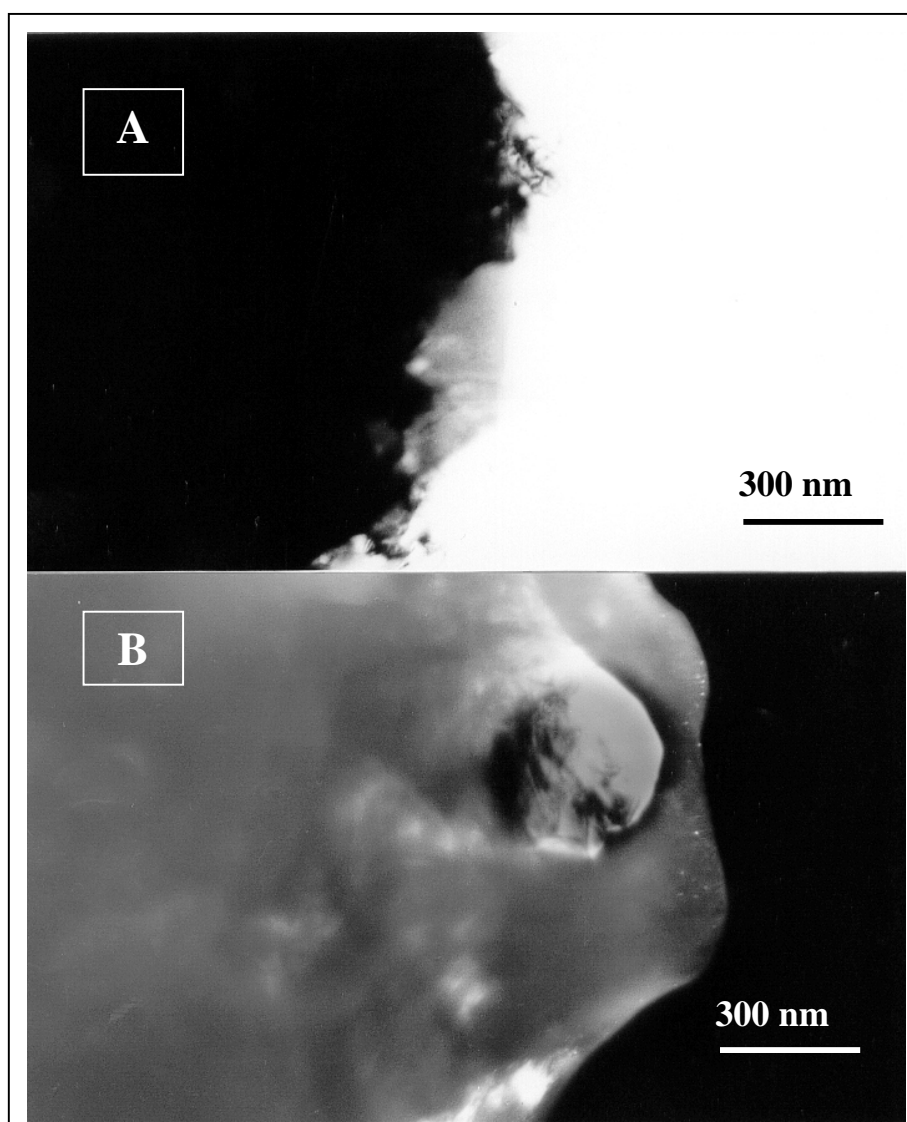


Fig. VII – 65. Imágenes de MET de un grano de la fase Al_5Co_2 con tratamiento. **A)** Campo claro y **B)** Campo oscuro obtenido con la reflexión $(11\bar{2}1)$ del eje $[\bar{1}174\ 12]$. Obsérvese la presencia de partículas pequeñas en B.

La fase aproximante cuasicristalina Al_5Co_2 , observada en el caso del recubrimiento recocido a 950°C durante 24 horas, presenta una celda unidad hexagonal. Sus parámetros de red son $a = 0.766$ y $c = 0.775$ nm. La Figura VII – 64 muestra algunos ejes característicos. No se observa diferencia entre esta fase y las similares identificadas en el polvo.

VII – 5.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE CRISTALINA NiAl

Esta fase ha sido caracterizada por transmisión, tanto analíticamente, por el sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET, como cristalográficamente por difracción de electrones.

Después de repetidos análisis en distintos granos y en diferentes zonas de la capa 3, se obtiene como media los resultados que aparecen en el espectro EDS de la Figura VII – 66 y en la Tabla 15 correspondiente.

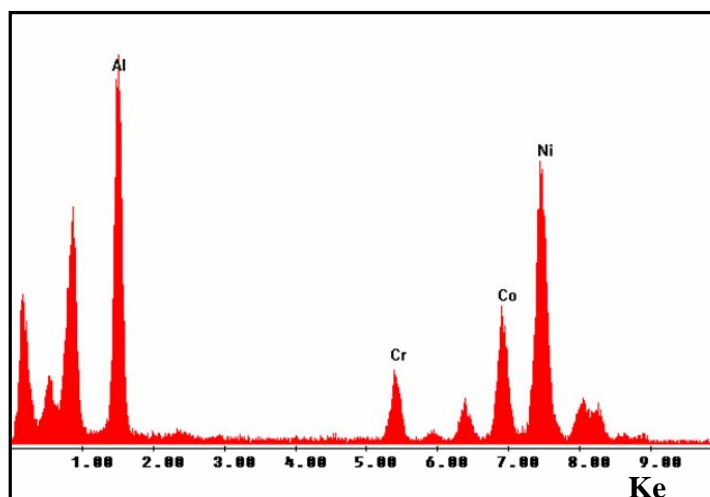


Fig. VII – 66. Espectro EDS de la fase cúbica primitiva relacionada con la fase NiAl.

% Atómico	Al	Ni	Co	Cr	Fe
Fase <i>NiAl</i>	41.1	32.2	14.3	8.2	4.2

Tabla 15. Composición química en % atómico de la fase cúbica primitiva relacionada con la fase NiAl.

De la composición que aparece en la Tabla 15 se deduce que puede corresponder a una fase NiAl con sustituciones de Ni por Co, Cr y Fe o puede ser la mezcla de dos fases, NiAl y Al_5Co_2 .

La Figura VII – 67 muestra el grano del que se han obtenido los diagramas de difracción de área seleccionada (SAED), que aparecen en la Figura VII - 68.

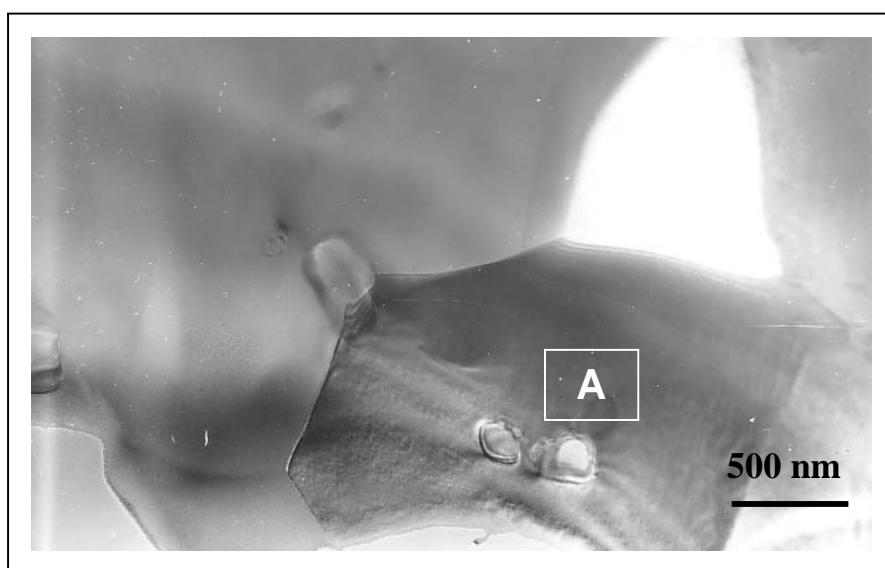


Fig. VII – 67. El grano A es del que se han tomado los diagramas de difracción de área seleccionada (SAED) de la fase NiAl.

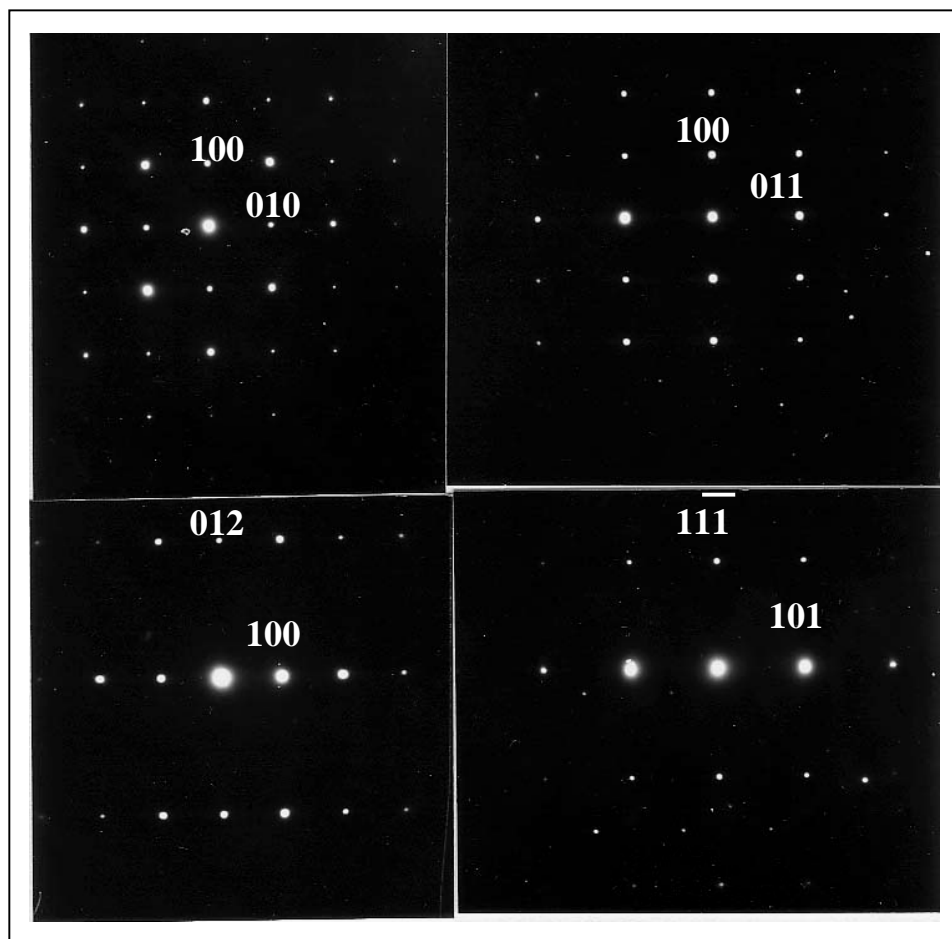


Fig. VII - 68. Diagramas de difracción por área seleccionada (SAED) de la fase cúbica primitiva NiAl. **A)** Eje $[001]$, **B)** Eje $[1\bar{2}0]$, **C)** Eje $[0\bar{1}1]$ y **D)** Eje $[1\bar{2}1]$.

La fase cristalina NiAl observada en el recubrimiento recocido a 950°C durante 24 horas, presenta una celda unidad cúbica primitiva. Su parámetro de red es $a = 0.290$ nm. La Figura VII – 68 muestra algunos ejes principales.

VII – 6 PELÍCULA DELGADA AMORFA OBTENIDA A PARTIR DEL POLVO $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ Y CALENTADA IN-SITU EN EL MET

Con el fin de estudiar las transformaciones amorfo-cristal que pudieran tener lugar en el sistema Al-Co-Cr-Fe, partiendo del polvo, éste se evaporó sobre un cristal de NaCl que se encontraba a la temperatura del nitrógeno líquido, en un evaporador bajo un vacío de 10^{-5} Torr. Todo este proceso se realizó en el IFUNAM de México.

Se obtuvo una película con estructura amorfa, que al someterla a un calentamiento in situ, se fue transformando en estructuras cristalinas y cuasicristalinas.

Esta transición amorfo-cristal-cuasicristal fue seguida in situ en el microscopio electrónico de transmisión JEOL de 100 KV, que se encuentra en el IFUNAM de México.

En este caso, la película amorfa se calentó a una velocidad de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en el rango de 20 a 800°C .

Las fases cristalinas comenzaron a aparecer cuando la temperatura se aproximaba a los 400°C y son metaestables, tendiendo a transformarse en cuasicristales alrededor de los 600°C . Esta reacción es irreversible, por lo que se puede parar el proceso en cualquiera de las fases obtenidas con el fin de estudiarlas en detalle.

El estudio se llevó a cabo de forma compartida entre el INTA y la UNAM.

VII – 6.1 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS PARA SU ESTUDIO

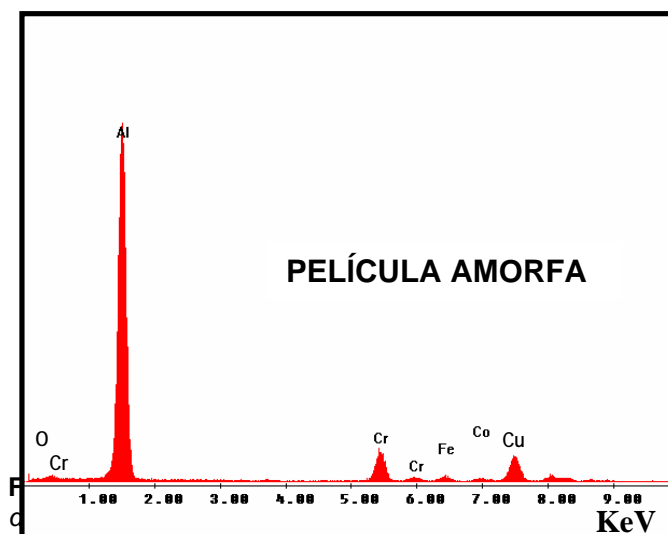
La obtención de la muestra se realizó utilizando un evaporador diseñado en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México (IFUNAM).

Su posterior calentamiento se llevó a cabo en el portamuestras del microscopio electrónico de transmisión JEOL 100 CX de 100 KV del citado Instituto.

VII – 6.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DELGADA SIN CALENTAMIENTO

Previo al calentamiento se realizó una observación de la película y un análisis químico utilizando el sistema de dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET.

La Figura VII – 69 nos muestra el espectro obtenido y la Tabla 16 la composición química correspondiente.



% Atómico	Al	Co	Cr	Fe	O
Película amorfa	88.6	0.4	7.8	1,2	2.0

Tabla 16. Composición química en % atómico de la película amorfa.

Si se observa el espectro de EDS de la Figura VII – 69, hay un solapamiento entre el pico correspondiente al $\text{Cr}_{L\alpha}$ (0.57 V) y el del $\text{O}_{K\alpha}$ (0.53 V), por lo que el porcentaje de oxígeno no es fiable.

Hubo que recurrir al análisis por espectrometría por pérdida de energías electrónicas (EELS) para resolver dicho solapamiento y demostrar la presencia de oxígeno.

La Figura VII – 70 y Figura 71 muestran espectros EELS del polvo y de la película amorfa, respectivamente. .

De la observación de estos espectros hay que resaltar que, mientras en el del polvo no aparecía oxígeno en su composición, aquí se incorpora a la película. Esta presencia es imputable a que el proceso de evaporación se realizó bajo un vacío insuficiente.

En la Tabla 16 también se observa que los porcentajes de hierro y cobalto en la película han disminuido con respecto a los de partida en el polvo de $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$.

Ésto se puede deber a que no se ha alcanzado la temperatura requerida para que se produzca la vaporización total de dichos elementos.

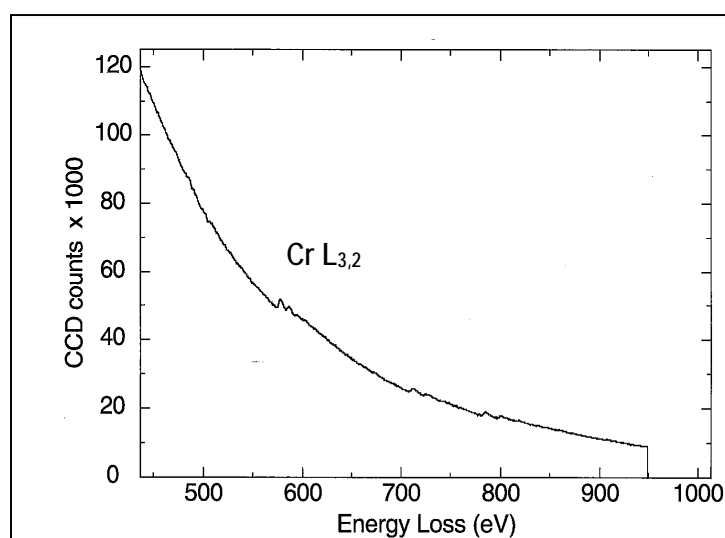


Figura VII – 70. Espectro de EELS del polvo del sistema Al-Co-Cr-Fe. Se observa la ausencia de oxígeno.

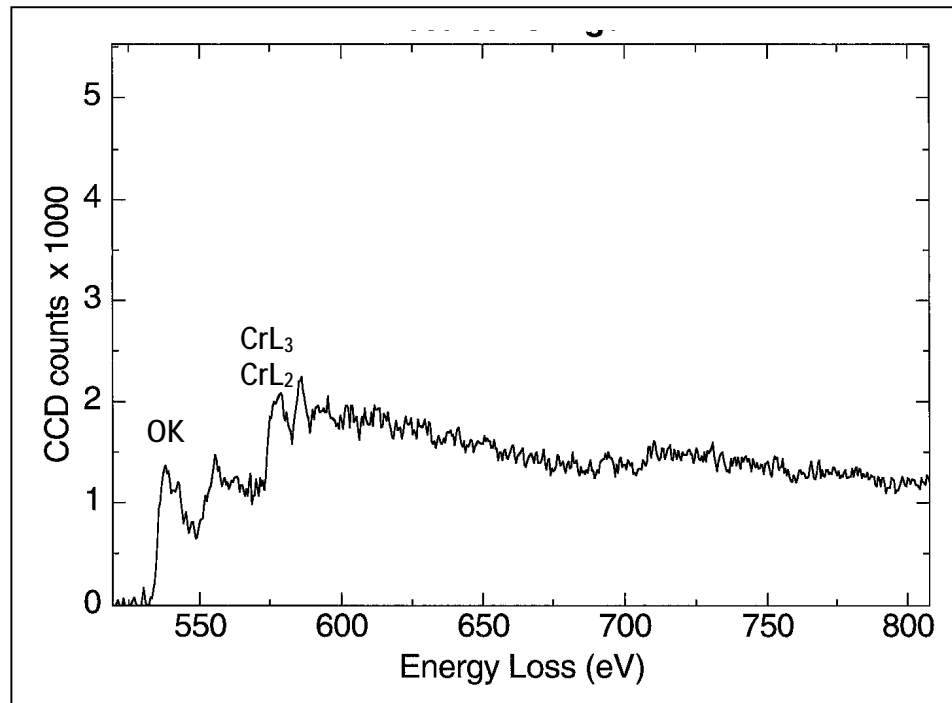


Figura VII – 71. Espectro de EELS de la película amorfa del sistema Al-Co-Cr-Fe. Se observa la presencia de oxígeno.

Sin embargo, estas películas delgadas obtenidas nos permitirán en cierto modo, tener un parámetro adicional del comportamiento del sistema AlCoCrFe cuando se somete a calentamiento.

En la Figura VII –72, se puede observar una imagen de la película amorfa y su correspondiente patrón de difracción de área seleccionada (SAED), que muestra un halo fuertemente difuminado, lo que indica que está formada por granos policristalinos de tamaño nanométrico.

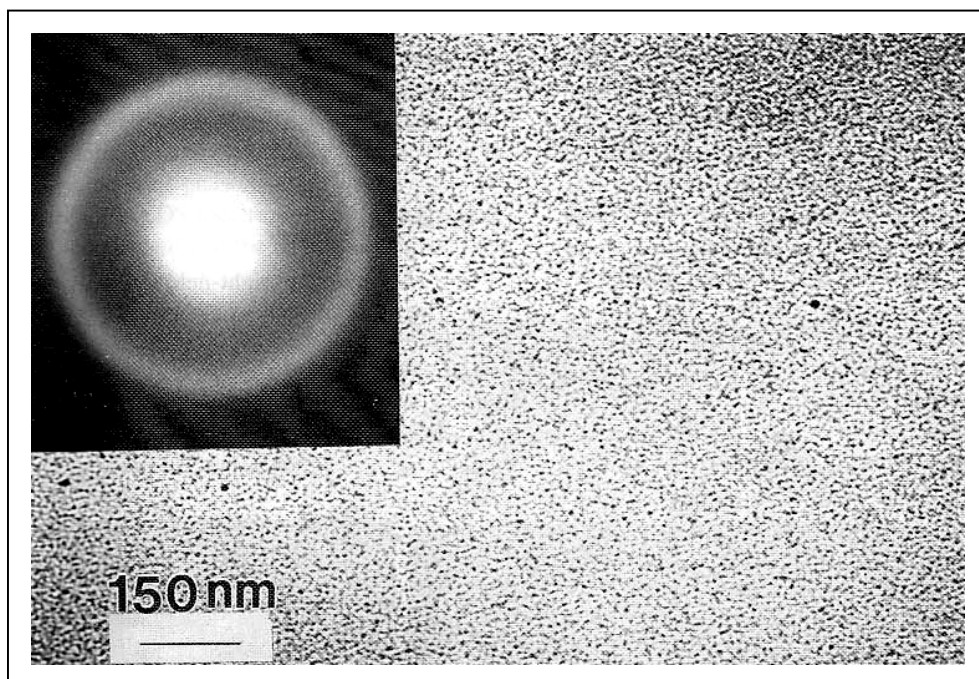


Fig. VII – 72. *Película de Al-Cr-Co-Fe-O sin calentamiento. Imagen insertada de su diagrama de difracción correspondiente.*

VII – 6.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DELGADA DEL SISTEMA Al-Co-Cr-Fe-O DESPUÉS DEL CALENTAMIENTO

La película fue calentada en el portamuestras del MET desde 20 hasta 800°C y su transformación fue observada in situ.

A los 400°C comenzó a aparecer una fase cristalina con un tamaño de grano que oscila entre 50 y 200 nm; a los 600°C se observan los primeros cuasicristales. Hay una coexistencia entre los dos tipos de fases.

El aumento de la temperatura de calentamiento, conlleva el incremento de la fase cuasicristalina en detrimento de la cristalina.

Con el fin de estudiar con más detenimiento las fases que se han generado, se tomaron muestras a los 600 y 750°C; en esta última temperatura se mantuvo la muestra durante 2 horas para tratar de conseguir una completa homogeneización de la misma.

VII – 6.1.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAPELÍCULA DELGADA SOMETIDA A UN CALENTAMIENTO DE 600°C

A los 600°C, se observa la presencia además de las zonas cuasicristalinas y cristalinas, canales amorfos que pasan a través de ellas.

En la Figura VII – 73 se puede observar una zona cristalina con parte amorfa sin transformar. Una zona de fases cuasicristalinas llenas de defectos se muestran en la Figura VII – 74. En la Figura VII – 75 se aprecia un canal amorfo entre fases cuasicristalinas.

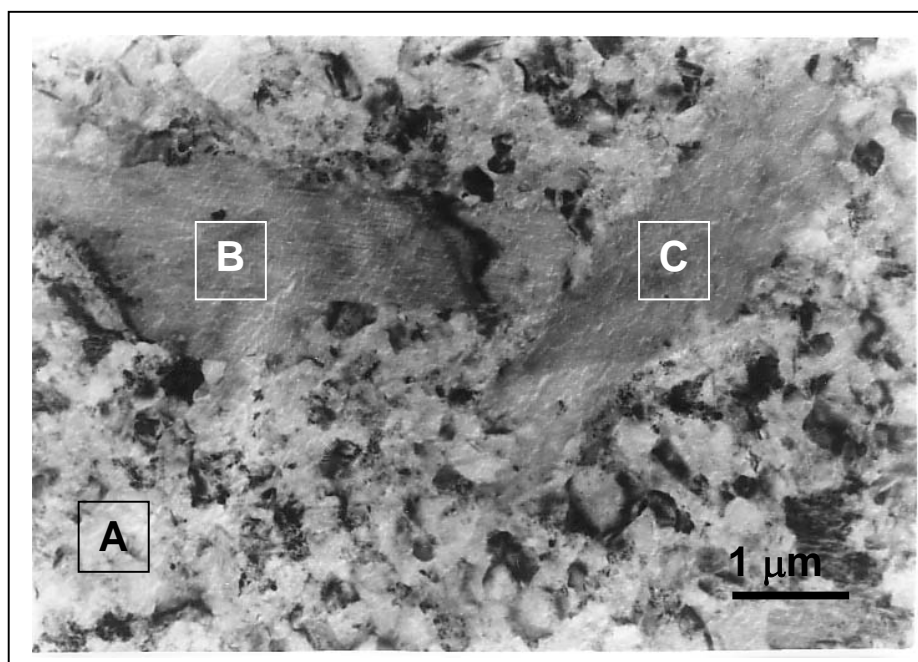


Fig. VII –73. Fase cristalina (A) junto a zonas amorfas sin transformar (B y C).

Mediante el equipo de dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al MET, se realizó el análisis químico de la película en general, de la zona cristalina y de la cuasicristalina. Los espectros EDS aparecen en la Figura VII – 76, Figura VII - 77 y Figura VII – 78, respectivamente.

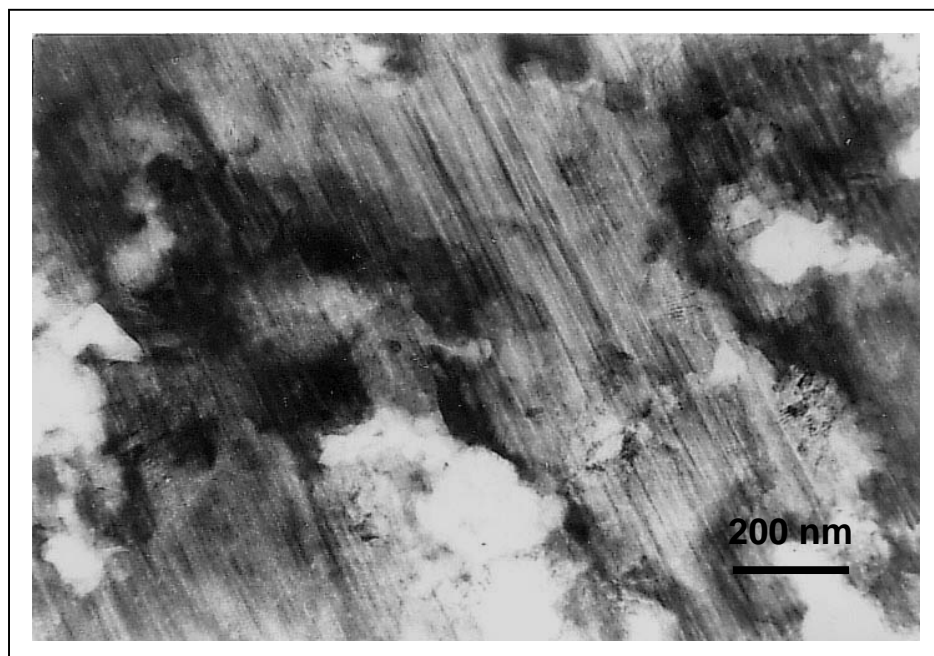


Fig. VII – 74. Zona con fases cuasicristalinas llenas de defectos.

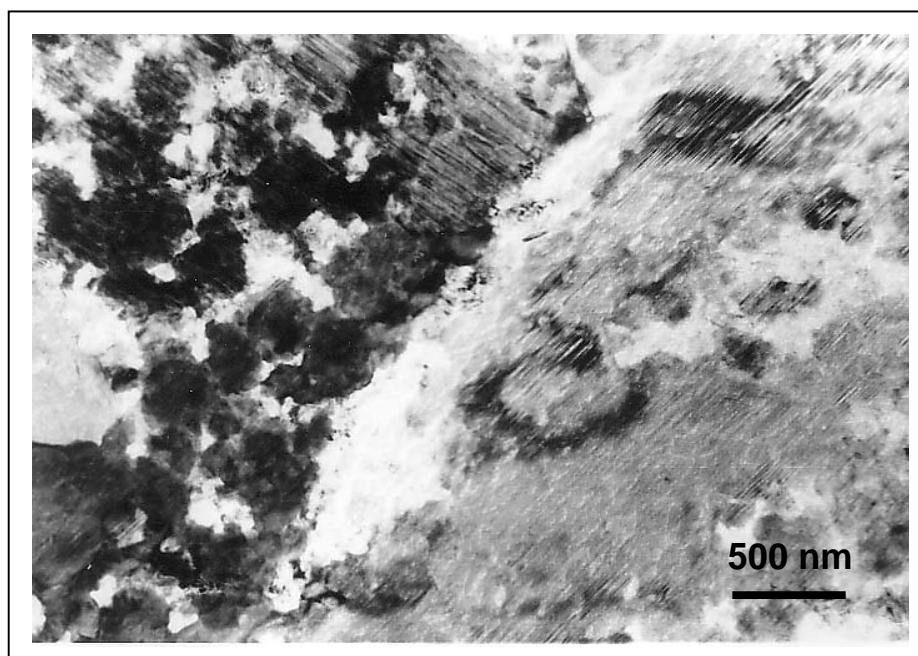


Fig. VII – 75. Canal amorfo entre fases cuasicristalinas.

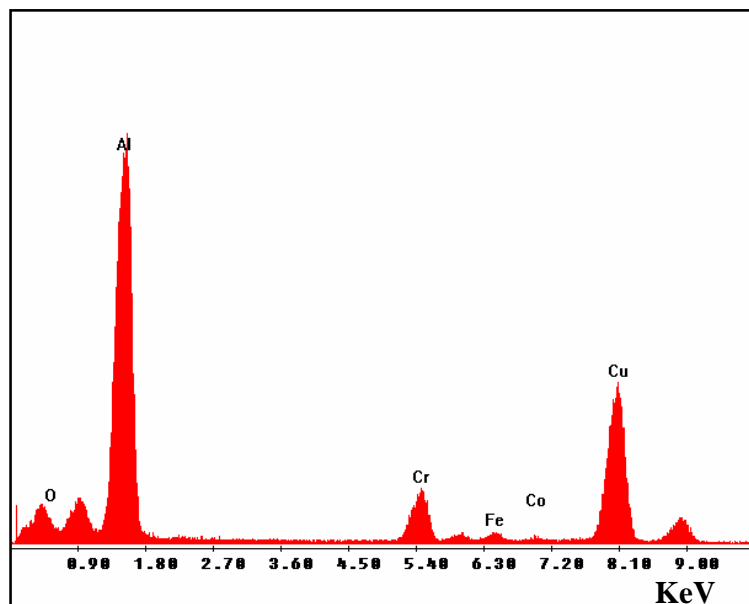


Fig. VII – 76. Espectro de EDS general de la película de Al-Co-Cr-Fe, calentada a 600°C.

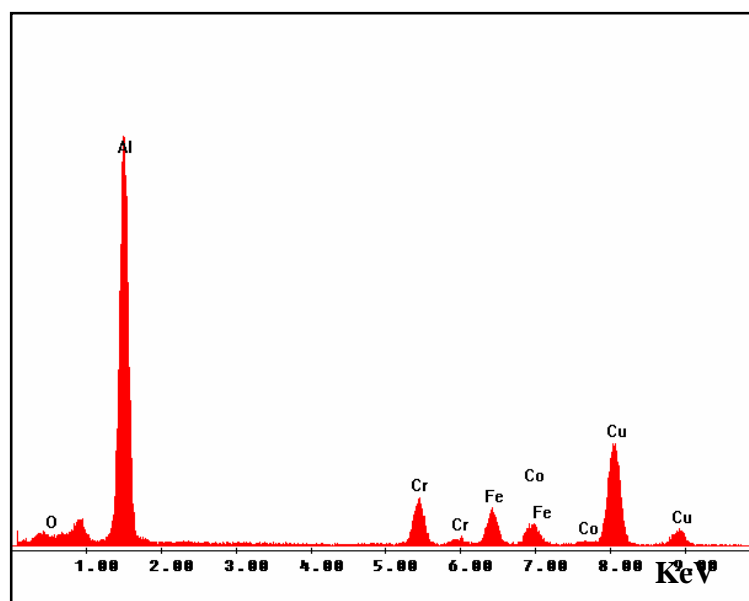


Fig. VII – 77. Espectro de EDS de la fase cristalina presente en la película de Al-Co-Cr-Fe, calentada a 600°C.

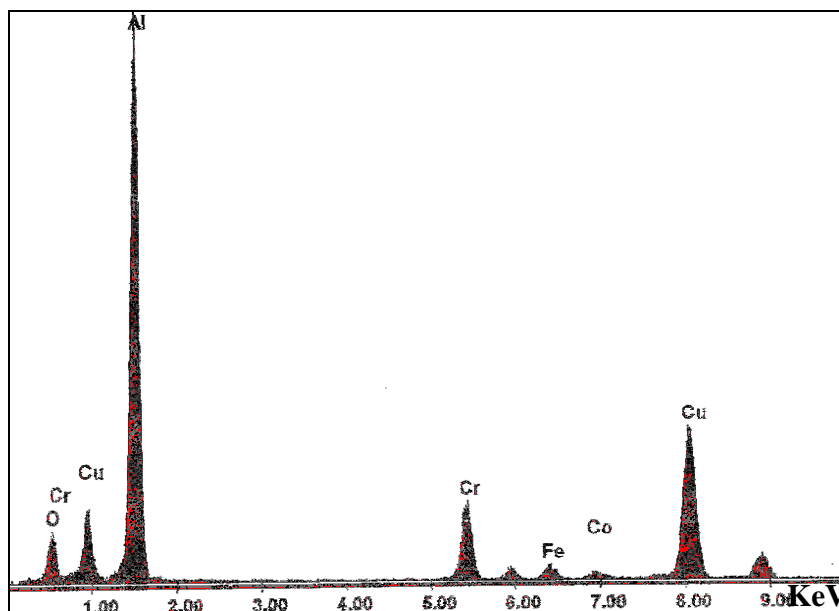


Fig. VII – 78. Espectro de EDS de la fase cuasicristalina presente en la película de Al-Co-Cr-Fe, calentada a 600°C.

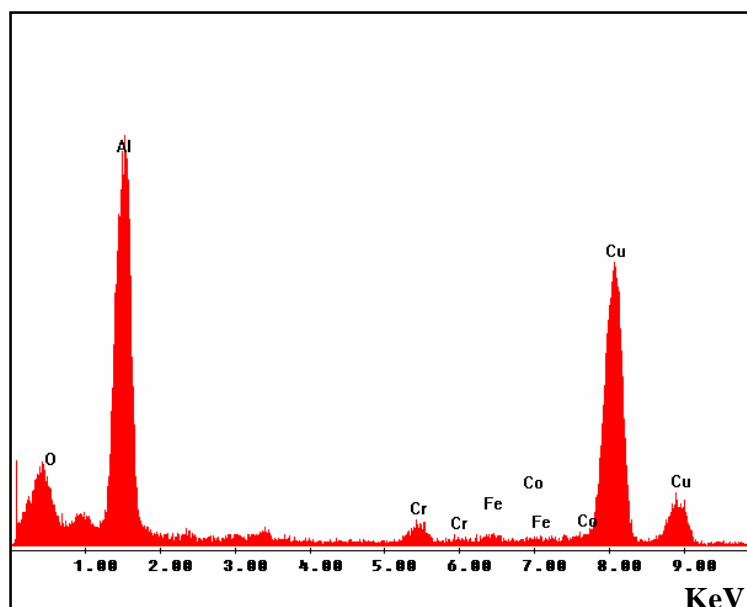


Fig. VII – 79. Espectro de EDS de la fase que se encuentra en los canales amorfos presente en la película de Al-Co-Cr-Fe, calentada a 600°C.

Los resultados de la composición química aparecen en la Tabla 17.

% Atómico	Al	Co	Cr	Fe	O
General película calentada a 600°C	74.9	0.6	9.5	0.9	14.0
Película calentada a 600°C (Fase cristalina)	77.3	4.1	9.1	6.6	2.8
Película calentada a 600°C (Fase cuasicristalina)	58.7	0.2	10.2	2.4	28.5
Película calentada a 600°C (canal amorfo)	67.4	0.5	3.1	1.0	28.0

Tabla 17. Composición química en % atómico de la película de Al-Co-Cr-Fe, calentada a 600°C y de las distintas fases presentes en la misma.

Se ha realizado también un análisis cristalográfico en el MET por difracción de electrones obteniendo los diagramas de difracción que aparecen en la Figura VII – 80, para la zona cristalina y en la Figura VII – 81, para la zona cuasicristalina.

En la Figura VII – 80 se observan dos diagramas de difracción de los ejes $[10\bar{4}]$ y $[010]$ que corresponden a una fase monoclinica cuya celda unidad es $a = 1.65$, $b = 0.84$, $c = 1.23$ nm y $\beta = 108^\circ$.

En la Figura VII – 81 se incluye el eje decagonal (A), que se considera que está en la posición a 0° , un eje pseudo-orden 5 (B), que está a 63° desde el eje decagonal hacia el eje de orden 2, un eje pseudo-orden 3 (C), que está a 36° desde el eje decagonal hacia el eje de orden 2 y por último, un eje de orden 2(D), que está a 90° del eje decagonal. Presenta una periodicidad de aproximadamente 1.2 nm a lo largo del eje c.

Teniendo en cuenta tanto los análisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) realizados, así como los diagramas de difracción de electrones obtenidos se llega a las siguientes conclusiones:

Zona cristalina: está constituida fundamentalmente por una fase con una composición aproximada $\text{Al}_{13}\text{CoCr}_{1.5}\text{FeO}_{0.5}$, del tipo $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, aproximante monoclinico de una fase cuasicristalina decagonal.

Zona cuasicristalina: principalmente formada por una fase cuasicristalina decagonal con una composición aproximada de $\text{Al}_{59}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_{28}$.

Canales amorfos: son zonas amorfas con una composición de Al y O como elementos mayoritarios, probablemente alúmina.

Según lo observado en el sistema Al-Co-Cr-Fe-O, se puede resaltar que:

- El análisis general de la película revela que ha habido una pérdida de Co y Fe.
- El Co forma parte de la fase cristalina ligado al Al, no apareciendo prácticamente en las fases cuasicristalinas.
- El resto de los elementos del sistema, incluido el O, son los generadores de fases cuasicristalinas decagonales con una periodicidad de 1.2 nm a lo largo del eje c.
- Es la primera fase cuasicristalina decagonal del sistema Al-Cr-Fe-O, antes nunca referenciada.
- Las imágenes de los granos cuasicristalinos muestran una elevada densidad de defectos de deformación.

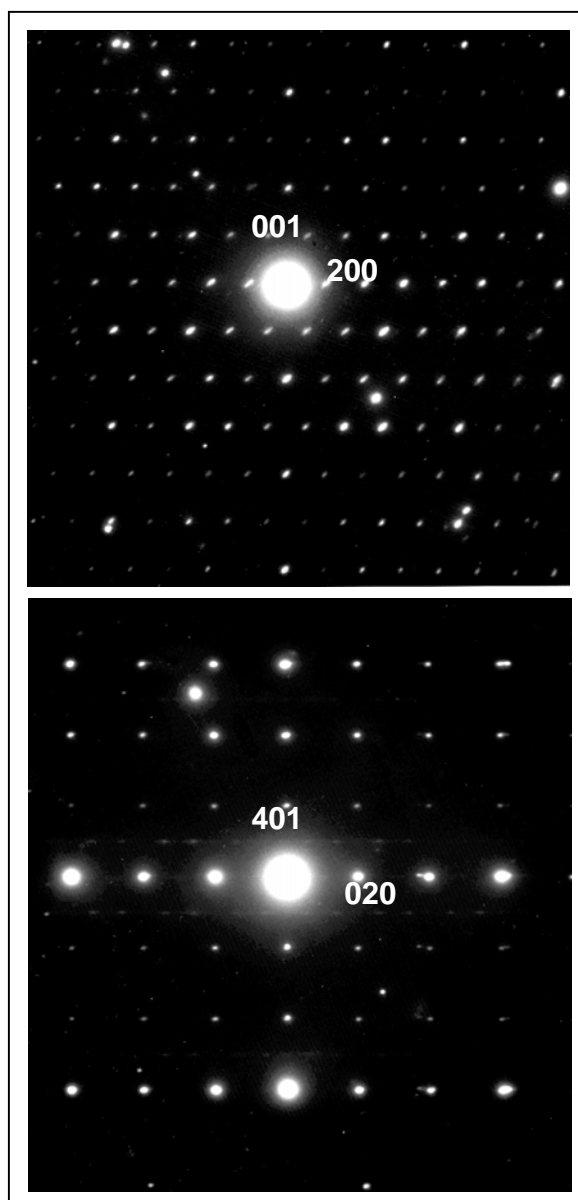


Fig. VII – 80. Diagramas de difracción por área seleccionada (SAED) de la fase monoclinica del tipo $Al_{13}Co_4$ presente en la película calentada a 600°C. **A)** Eje [010] y **B)** Eje $[10\bar{4}]$.

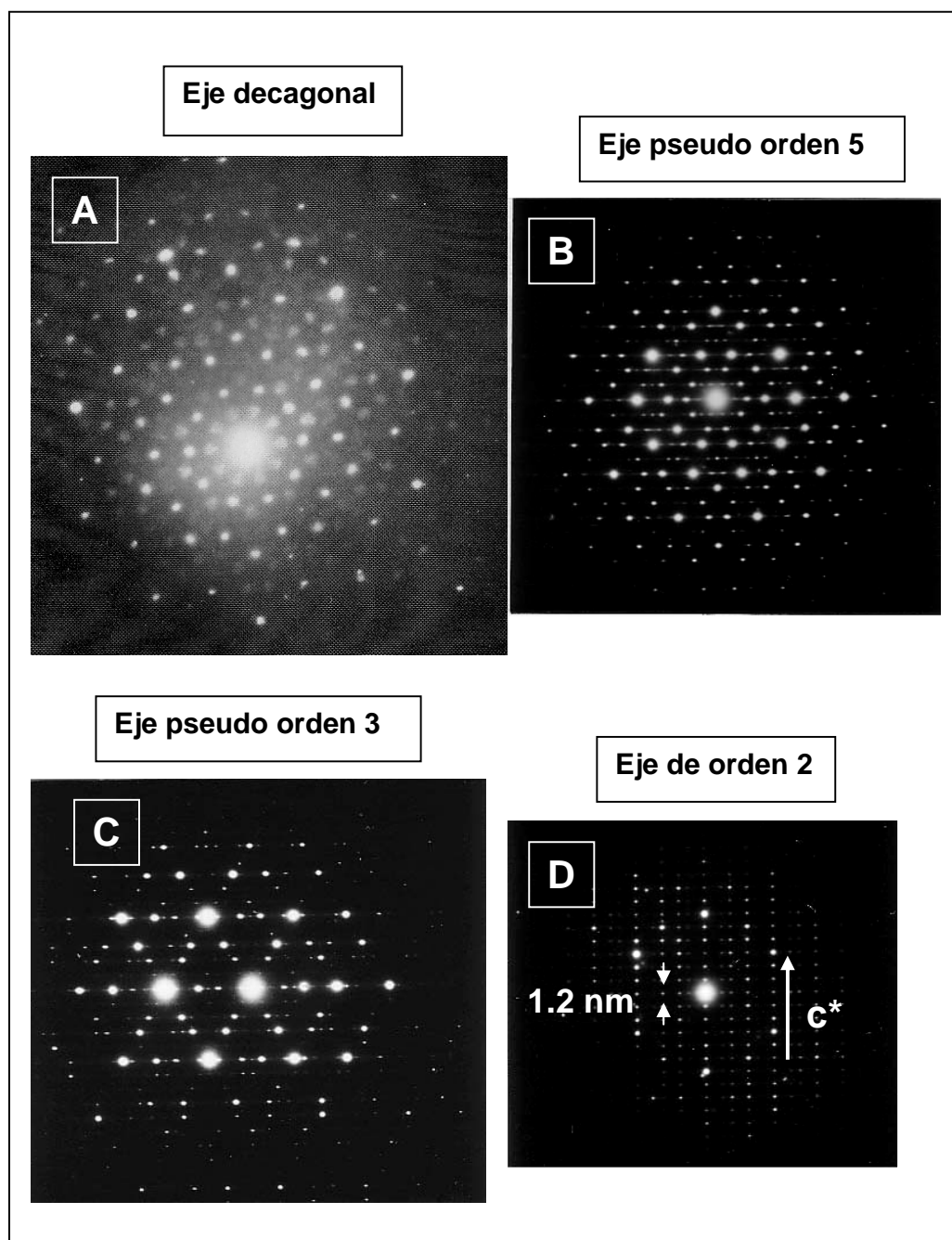


Fig. VII – 81. Diagramas de difracción por área seleccionada (SAED) de la fase decagonal presente en la película calentada a 600°C. **A)** Eje decagonal, **B)** Eje de orden 2 a 36° del diagrama mostrado en A y **C)** Eje de orden 2 a 90° de A, la periodicidad del eje c es de 1.2 nm.

VII – 5.1.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DELGADA SOMETIDA A UN CALENTAMIENTO DE 750°C

Se prepara una muestra subiendo hasta 750°C la temperatura del portamuestras y manteniéndola durante dos horas. Se observa la formación de dendritas, con un aumento de la zona cuasicristalina que coexiste con la fase cristalina. También hay zonas amorfas que atraviesan zonas cristalinas.

Mientras la Figura VII – 82. muestra una zona dendrítica, la Figura VII – 83 refleja la coexistencia entre una parte cristalina y una zona cuasicristalina.

En las Figura VII – 84 se presentan canales amorfos en la zona cristalina y en la Figura VII - 85 se pueden observar los cristales cuyo tamaño oscila entre 50 y 200 nm.

Canales amorfos en la zona cuasicristalina se pueden apreciar en la Figura VII – 86.

Mediante el equipo de dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado al TEM, se realizó el análisis químico de la zona cristalina, de la cuasicristalina y de los canales amorfos. Los espectros EDS aparecen en la Figura VII - 87; Figura VII - 88 y Figura VII – 89. Los resultados de la composición química aparecen en la Tabla 18.

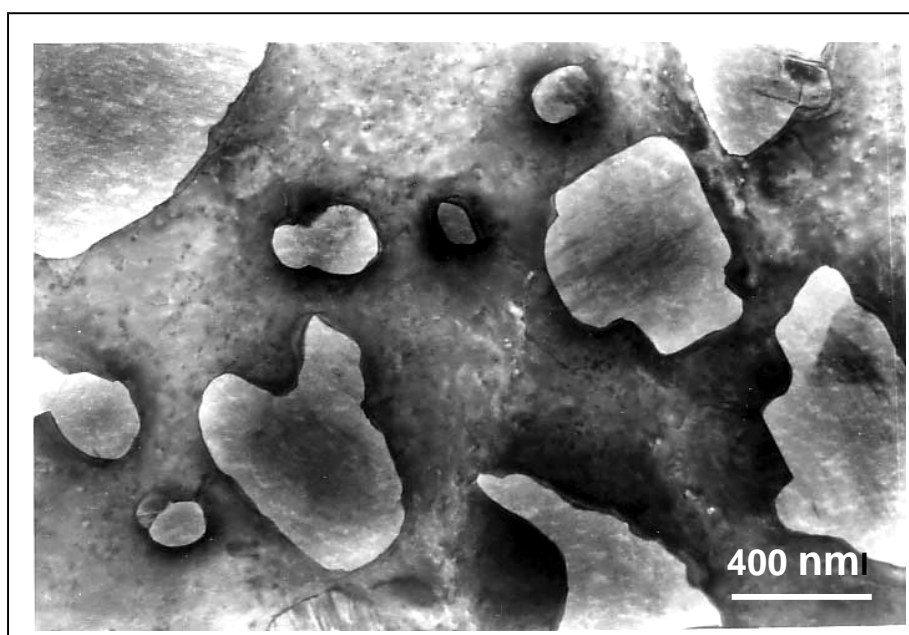


Fig. VII – 82. Zona dendrítica.

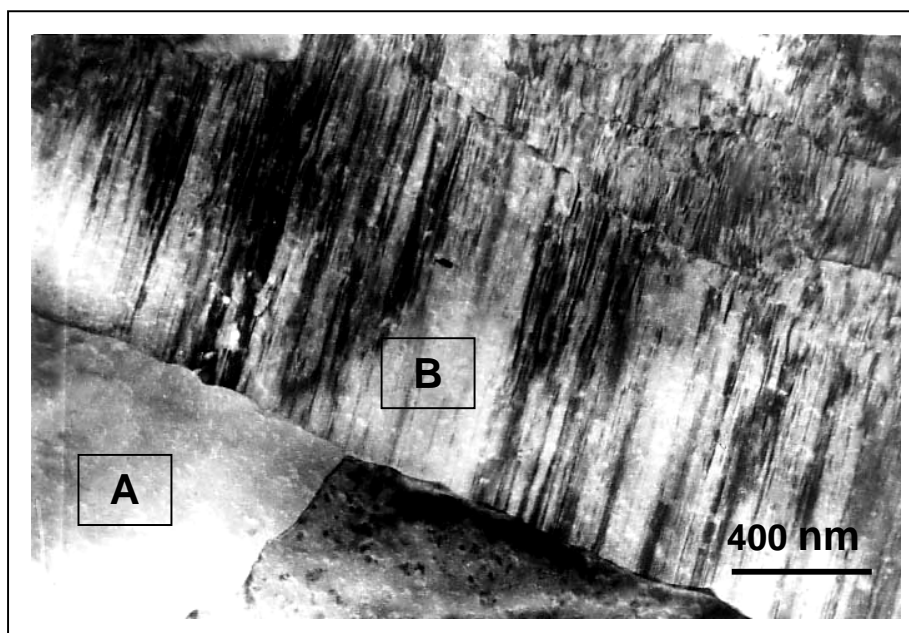


Fig. VII – 83. Coexistencia entre la fase cristalina(A) y la cuasicristalina(B).

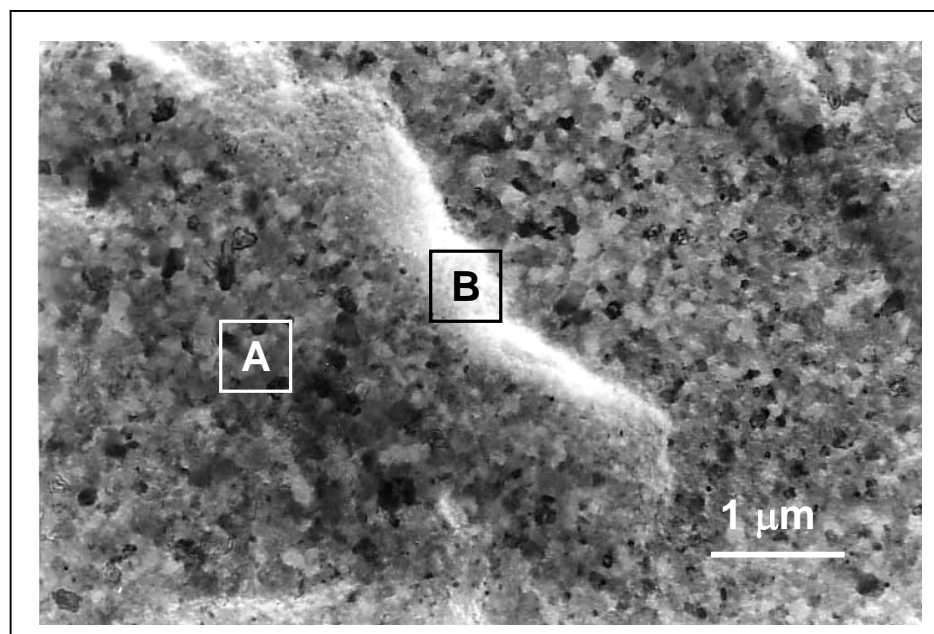


Fig. VII – 84. Canales amorfos(A) en la zona cristalina (B).

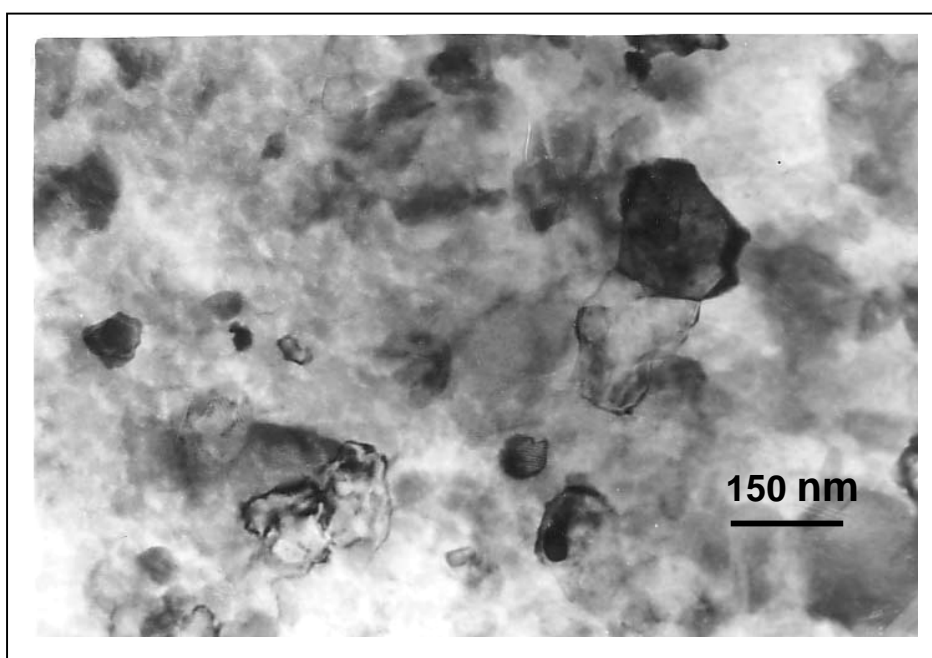


Fig. VII – 85. Cristales cuyo tamaño varía entre 50 y 200nm.

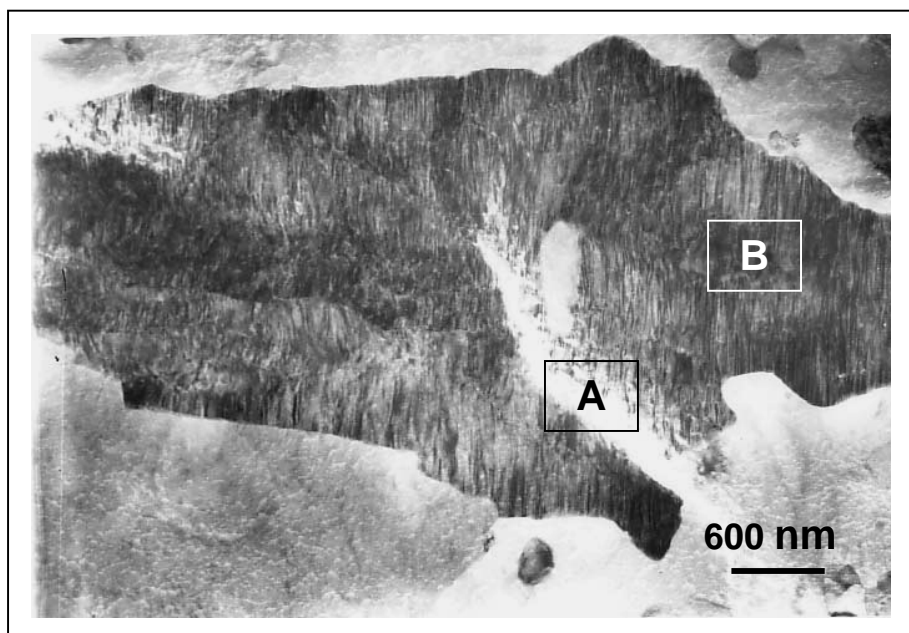


Fig. VII – 86. Canales amorfos(A) en la zona cuasicristalina(B).

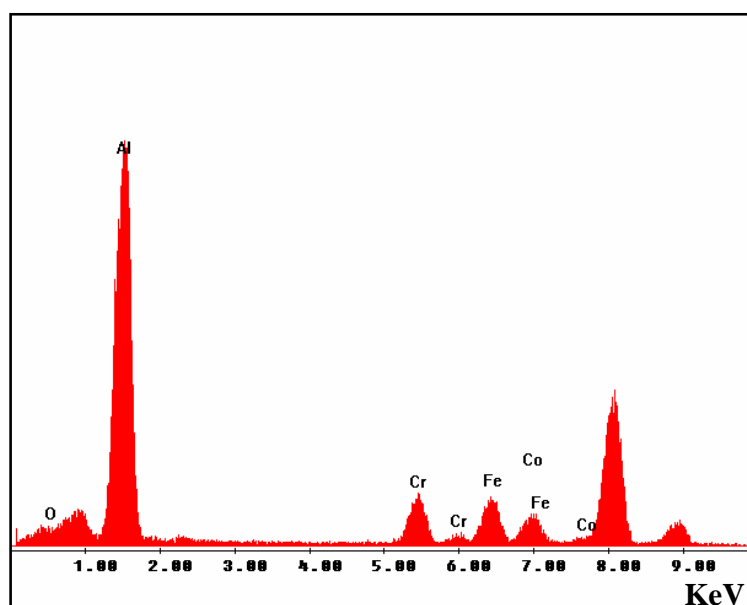


Fig. VII – 87. Espectro EDS de la fase cristalina presente en la película de Al-Co-Cr-Fe, calentada a 750°C.

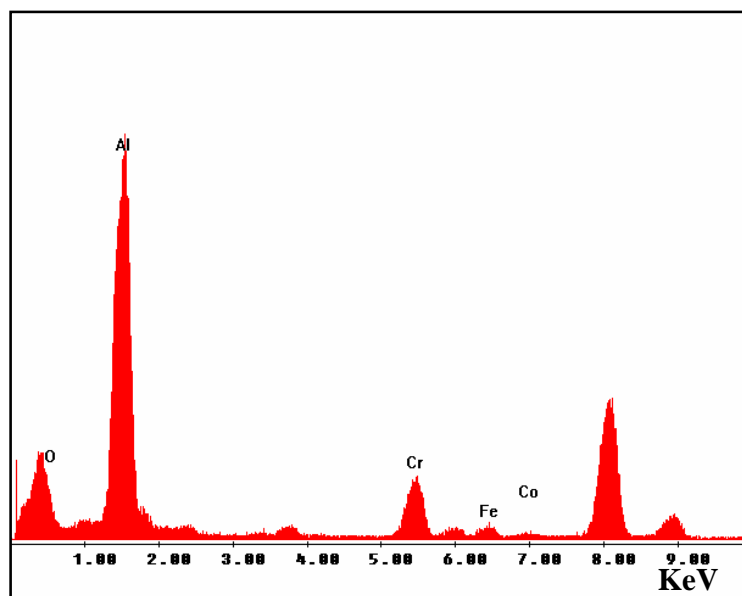


Fig. VII – 88. Espectro EDS de la fase cuasicristalina presente en la película de Al-Co-Cr-Fe, calentada a 750°C.

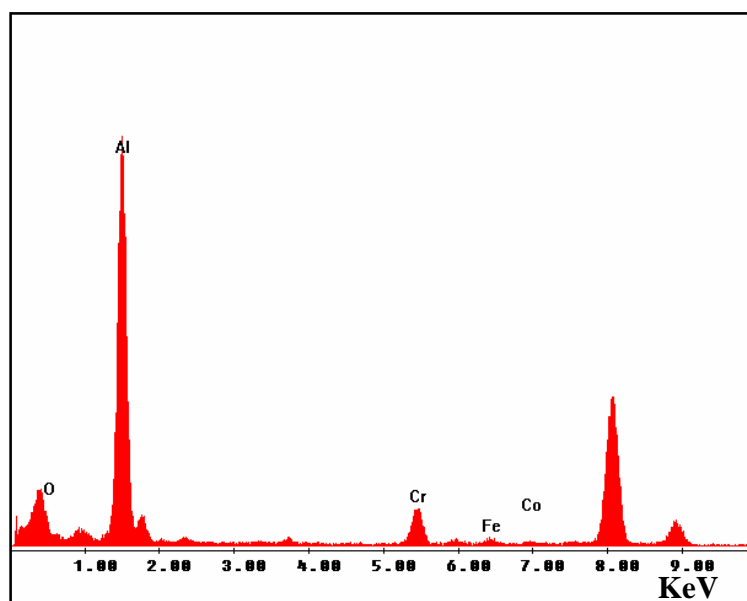


Fig. VII – 89. Espectro EDS del la fase presente en los canales amorfos de la película de Al-Co-Cr-Fe, calentada a 750°C.

Los resultados de la composición química aparecen en la Tabla 18.

% Atómico	Al	Co	Cr	Fe	O
Película calentada a 750°C (Fase cristalina)	77.6	5.2	9.0	8.0	0.3
Película calentada a 750°C (Fase cuasicristalina)	60.5	0.5	12.6	2.1	24.3
Película calentada a 750°C (canal amorfo)	71.5	0.4	6.9	1.1	20.1

Tabla 18. Composición química en % atómico de la película de Al-Co-Cr-Fe, calentada a 750°C y de las distintas fases presentes en la misma.

Teniendo en cuenta el solapamiento que, como se ha comprobado anteriormente, existe entre el pico correspondiente al $\text{Cr}_{\text{L}\alpha}$ (0.57 V) y el del $\text{O}_{\text{K}\alpha}$ (0.53 V) cuando se utiliza el análisis por difracción de rayos-X, se realizó un análisis por espectrometría por pérdida de energías electrónicas (EELS), para corroborar la presencia de oxígeno en la fase cuasicristalina.

El espectro de EELS de la fase cuasicristalina se muestra en la Figura VII – 90.

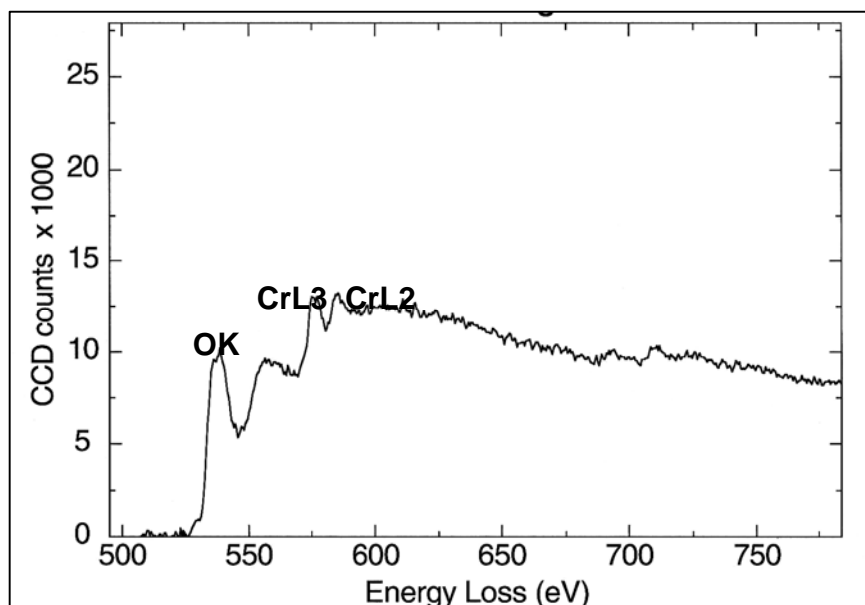


Fig. VII – 90. Espectro de EELS de la fase cuasicristalina del sistema Al-Co-Cr-Fe, calentada a 750°C. Se observa la presencia de oxígeno.

Se ha realizado también un análisis cristalográfico en el MET por difracción de electrones obteniendo los diagramas de difracción que aparecen en la Figura VII – 91, para la zona cristalina y en la Figura VII – 92, para la zona cuasicristalina.

En la Figura VII – 91 se observan dos diagramas de difracción de los ejes $[10\bar{4}]$ y $[010]$ que corresponden a una fase monoclinica cuya celda unidad es $a = 1.65 \text{ nm}$, $b = 0.84 \text{ nm}$, $c = 1.23 \text{ nm}$ y $\beta = 108^\circ$.

En la Figura VII – 81 se incluye un eje de orden 2 (A), que se considera que está en la posición a 0° , un eje de pseudo orden 3, que está a 63° desde el y (C), un eje de pseudo orden 5, que está a 36° . Presenta una periodicidad de aproximadamente 1.2 nm a lo largo del eje c.

Con los datos procedentes del análisis por dispersión de energías y los diagramas de difracción de electrones de las fases identificadas se puede decir que la película está formada

- **Zona cristalina:** corresponde a una fase $\text{Al}_{13}\text{CoCr}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}$, del tipo $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, aproximante monoclinico de una fase cuasicristalina decagonal. Los diagramas de difracción de sus ejes $[10\bar{4}]$ y $[010]$ se pueden apreciar en la Figura VII – 91.
- **Zona cuasicristalina:** corresponde a una fase cuasicristalina decagonal con una composición aproximada de $\text{Al}_{61}\text{Cr}_{13}\text{Fe}_2\text{O}_{24}$. Los diagramas de difracción de sus ejes principales se pueden observar en la Figura VII – 92.
- **Canales amorfos:** son zonas amorfas con una composición de Al y O como elementos mayoritarios.

Según lo observado en el sistema Al-Co-Cr-Fe-O, se puede resaltar que:

- El Co forma parte de la fase cristalina ligado al Al, no apareciendo prácticamente en las fases cuasicristalinas.
- El resto de los elementos del sistema, incluido el O, son los generadores de fases cuasicristalinas decagonales con una periodicidad de 1.2 nm a lo largo del eje c.
- Las imágenes de los granos cuasicristalinos muestran una elevada densidad de defectos de deformación.
- Respecto a la película que se ha calentado a 600°C, se observa que ha aumentado la zona cuasicristalina.

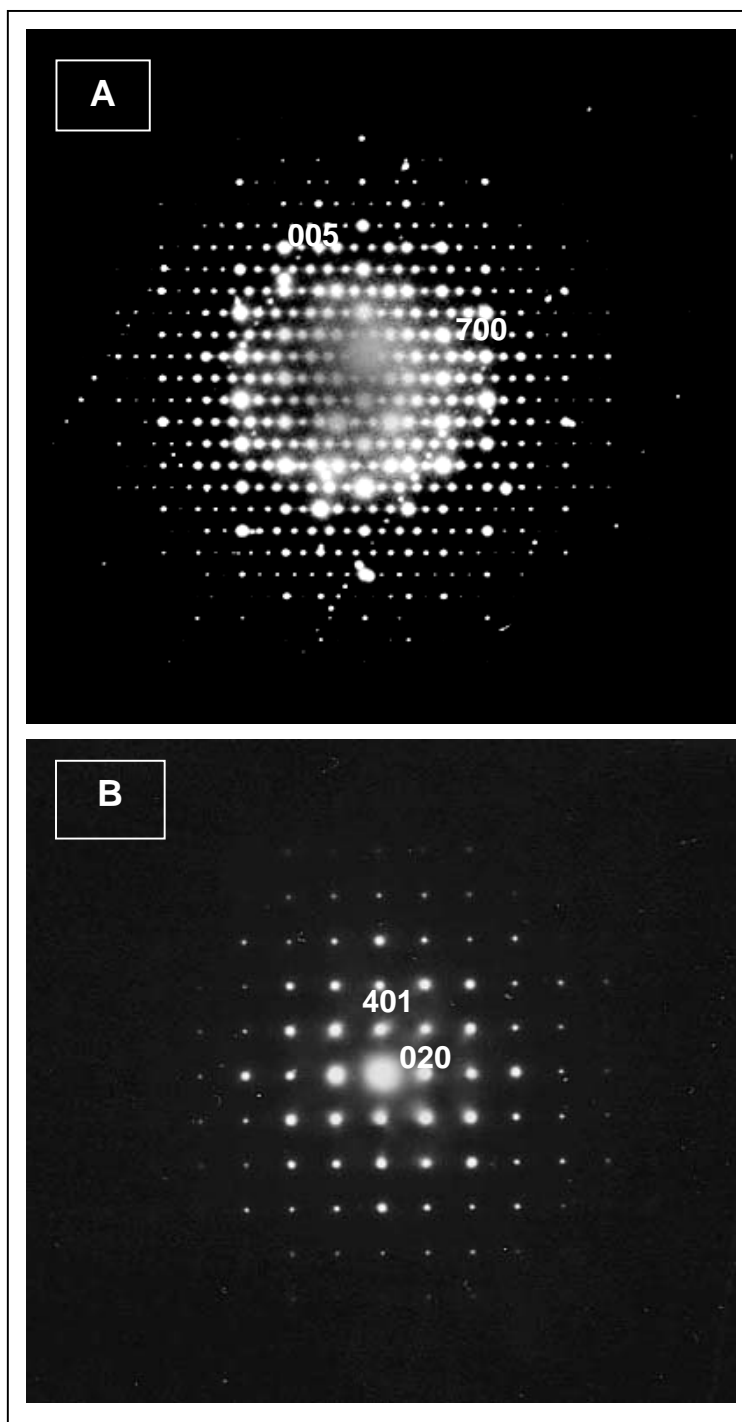


Fig. VII – 91. Diagramas de difracción por área seleccionada (SAED) de la fase monoclinica del tipo $Al_{13}Co_4$, presente en la película calentada a $750^{\circ}C$ **A)** Eje $[10\bar{4}]$ y **B)** Eje $[010]$.

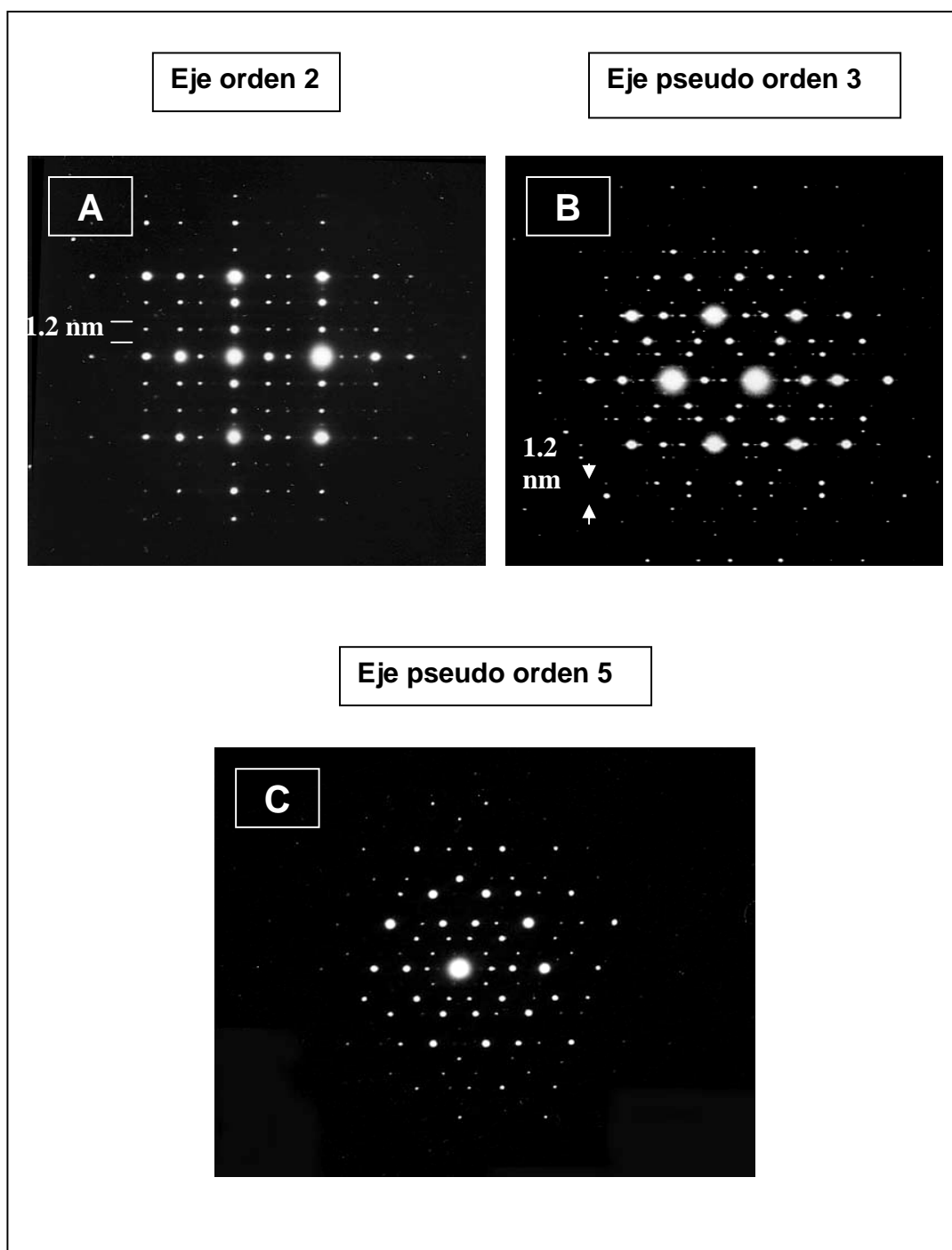


Fig. VII – 92. Diagramas de difracción por área seleccionada (SAED) de la fase decagonal presente en la película calentada a 750°C. **A)** Eje de orden 2, **B)** Eje de pseudo orden 3 a 36° del diagrama mostrado en A y **C)** Eje de pseudo orden 5 a 90° de A, la periodicidad del eje c es de 1.2 nm.

En la película delgada, preparada a partir del polvo de la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$, por evaporación en un vacío de 10^{-5} Torr, se observa que ha habido una pérdida de cobalto y hierro y una incorporación de oxígeno al material. Después de su calentamiento en el microscopio electrónico de transmisión a diferentes temperaturas (600 y 750°C) y estudiada in situ se han identificado tres fases. Una fase amorfa formada por aluminio y oxígeno fundamentalmente, que puede ser alúmina, otra cristalina monoclinica, del tipo $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, cuya celda unidad es $a = 1.65 \text{ nm}$, $b = 0.84 \text{ nm}$, $c = 1.23 \text{ nm}$ y $\beta = 108^\circ$, y otra cuasicristalina decagonal de composición aproximada $\text{Al}_{59}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_{28}$.

Se ha comprobado que se forman las mismas fases a diferentes temperaturas, siendo la única diferencia el aumento de fase cuasicristalina que se produce a 750°C.

La obtención de la fase cuasicristalina decagonal del sistema Al-Cr-Fe-O en la película delgada, se puede considerar como un hito en este estudio ya que es una fase nueva, nunca antes referenciada. Por otro lado, ha sido una de las primeras veces que se ha observado la presencia de oxígeno en la estructura de un cuasicristal.

VIII - DISCUSIÓN

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en esta tesis han sido de interés por lo que suponen en el avance del estudio de la fase Al_5Co_2 , considerada como un aproximante cuasicristalino, así como de la fase Al_9Cr_4 , segunda en importancia y de otras que aparecen en minoría entre las que se encuentra la fase decagonal.

El uso de la misma aleación del sistema Al-Co-Cr-Fe, en distinto formato, es decir, como polvo, recubrimiento y película delgada, permite comparar el mismo material en sus distintas formas.

Por otro lado el estudio de la película delgada a partir de este mismo polvo, ha permitido obtener una fase cuasicristalina decagonal antes nunca referenciada, que contiene oxígeno en su estructura. La presencia de oxígeno en un cuasicristal, ha sido una de las primeras veces que se ha observado.

En esta sección se comentarán los resultados obtenidos y se discutirá su importancia con relación a su posible uso como recubrimientos de componentes aeronáuticos.

Polvo

El estudio del polvo de composición $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$, en estado de recepción se realizó utilizando diferentes técnicas de caracterización. Los resultados de rayos X indicaron que las fases que lo constituyen son Al_5Co_2 y Al_9Cr_4 .

En el microscopio electrónico de barrido (MEB) y con la técnica de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDS), se observaron dos tipos de granos, unos equiaxiales de composición $\text{Al}_5\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, y otros en forma de agujas de composición $\text{Al}_9\text{Cr}_3\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$.

En este caso, los granos equiaxiales presentan una estructura tipo Al_5Co_2 , con la presencia de Cr y Fe. Su estructura es hexagonal con unos parámetros de celda de $a = 0.766 \text{ nm}$ y $c = 0.775 \text{ nm}$.

La estructura de Al_5Co_2 según J.B. Netwkirk⁷⁶ y otros, es hexagonal con unas dimensiones de $a = 0.7656 \text{ nm}$ y $c = 0.7593 \text{ nm}$., por tanto las sustituciones de Co por Cr y Fe pueden ser la causa de la modificación de la red, siendo su influencia más importante a lo largo del eje c.

Por otro lado, los granos con forma de aguja presentan una estructura tipo Al_9Cr_4 , con la presencia de algo de Co y Fe. Su estructura es cúbica centrada en el cuerpo (b.c.c.) y presenta un parámetro de celda de $a = 0.912 \text{ nm}$.

En el caso de la fase decagonal, sólo se pudo identificar por microscopía electrónica de transmisión (MET) y como parte de la estructura de algunos granos. Estos presentaron la composición $\text{Al}_5\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, donde el Cr y Fe sustituyen al Co. La periodicidad a lo largo del eje c es de 1.2 nm .

Después de someter el polvo a un tratamiento de recocido a una temperatura de 950°C durante 24 horas, y de estudiarlo por MEB, sólo se observaron granos de Al_5Co_2 ; los resultados de ATD indicaron que la fase Al_9Cr_4 desaparece prácticamente entre 600 y 700°C.

Lámina obtenida por proyección térmica por plasma

Al producir la lámina delgada por plasma a partir del polvo $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ descrito anteriormente, se observan en ella las fases Al_5Co_2 , Al_9Cr_4 y la fase decagonal. Ésto indica que se volvieron a obtener en la lámina las mismas fases. Los resultados de EDS permitieron identificar granos de una fase del tipo Al_9Cr_4 con una composición aproximada de $\text{Al}_7\text{Cr}_4\text{CoFe}$ y una estructura cúbica b.c.c. con un parámetro de celda de $a = 0.912 \text{ nm}$.

También se observaron otros granos de una fase relacionada con la Al_5Co_2 , con una composición de $\text{Al}_5\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, que presentaba una estructura hexagonal con una celda de dimensiones $a = 0.766$ y $c = 0.775 \text{ nm}$, y una fase decagonal, cuya composición es $\text{Al}_5\text{CoCr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$ y su periodicidad a lo largo del eje c es de 1.2 nm .

Todas las fases presentes son las mismas que aparecían en el polvo.

Película delgada

Se observó que las películas amorfas producidas por evaporación del polvo de composición $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ sobre un sustrato de NaCl que se encontraba a la temperatura del nitrógeno líquido en el momento de la deposición, no reprodujeron la composición de partida, presentando una pérdida de cobalto y hierro y la incorporación de oxígeno.

Mientras la presencia de oxígeno se puede deber a un vacío insuficiente (10^{-5} Torr), la desaparición de cobalto y hierro podría interpretarse como la vaporización incompleta de los mismos como consecuencia de no alcanzarse la temperatura necesaria para completar el proceso. En el caso del Co, la temperatura de evaporación es de 2900°C , mientras que el Fe evapora a 3000°C . El Al tiene una temperatura de evaporación de 2450°C y el Cr de 2665°C .

Al calentarse in situ en el portamuestras del MET, se observó la transición amorfo-cristal-cuasicristal y se registró también la presencia de fases cuasicristalinas y aproximantes.

El estudio por MET y EDS, reveló la presencia de una fase cristalina de composición $\text{Al}_{13}\text{CoCr}_{1.5}\text{FeO}_{0.5}$, del tipo del aproximante monoclinico $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, mientras que la fase cuasicristalina decagonal corresponde a una composición de $\text{Al}_{59}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_{28}$.

Este cuasicristal es una fase nueva del sistema Al-Cr-Fe-O, que antes nunca se había referenciado.

Ésta ha sido una de las primeras veces que se ha detectado oxígeno como parte integrante de un cuasicristal. Debido a que en EDS hay un solapamiento de los picos de $\text{Cr}_{L\alpha}$ (0.57 eV) y $\text{O}_{K\alpha}$ (0.53 eV), para confirmar su presencia se utilizó la técnica de espectrometría por pérdida de energías electrónicas (EELS).

La fase cristalina del tipo $\text{Al}_{13}\text{CoCr}_{1.5}\text{FeO}_{0.5}$ presenta una estructura monoclinica del tipo $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ con parámetros de celda de $a = 1.65 \text{ nm}$; $b = 0.84 \text{ nm}$; $c = 1.23 \text{ nm}$ y $\beta = 108^\circ$.

Recubrimiento del polvo $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ sobre una superaleación IN100, obtenido por proyección térmica por plasma

La deposición del polvo de $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$, se hizo sobre una superaleación del tipo IN100 con una composición de $\text{Ni-Co}_{15}\text{Cr}_{10}\text{Al}_{5.5}\text{Ti}_{4.7}\text{Mo}_3\text{VFe}_{0.55}\text{C}_{0.15}$ (% peso). El análisis por rayos X identificó las fases Al_5Co_2 y Al_9Cr_4 como mayoritarias en estos recubrimientos. Los mismos resultados se comprobaron por MET, aunque por esta técnica se mostró la existencia de algunos granos de la fase decagonal.

El análisis por EDS de los granos de la fase Al_5Co_2 mostraron la composición $\text{Al}_5\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, donde el Co ha sido sustituido por Cr y Fe; la estructura era hexagonal con una celda de dimensiones $a = 0.766$ y $c = 0.775 \text{ nm}$. Los granos de Al_9Cr_4 tenían una composición de $\text{Al}_7\text{Cr}_3\text{CoFe}$, con deficiencia de Al y Cr, y sustituciones de Co y Fe.

El estudio de sus propiedades térmicas, mostró que tanto su difusividad térmica ($10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$) como su conductividad térmica ($2.3 \text{ W/m}^\circ\text{K}$) son bajas, lo que les hacen candidatos de ser utilizados como barreras térmicas.

Al someter estos recubrimientos a un calentamiento in situ desde 400 a 900° C en el portamuestras del MET, no se observa cambio alguno en los diagramas SAED, salvo en la intensidad de las reflexiones que lo componen. A 900°C, la imagen comienza a presentar poros y la aparición de pequeñas partículas en los bordes de la muestra. Todo esto es resultado de la movilidad y difusión de los elementos durante el calentamiento debido al efecto tipo Kirkendall.

Cabe mencionar que el calor específico, la difusividad y la conductividad aumentan con la temperatura, pero en una relación que más se parece a la correspondiente a un cerámico que a un metal.

Al someter estos recubrimientos a un tratamiento térmico de 950°C durante 24 horas, se produce una interacción entre el recubrimiento y el sustrato debido a la difusión. Se producen 5 capas que han sido identificadas por diferentes técnicas revelando los siguientes resultados:

Capa 1. El recubrimiento en sí mismo. Contiene la fase Al_5Co_2 con composición de $\text{Al}_7\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, que indica un exceso de Al y sustitución de Co por Cr y Fe.

Capa 2. El recubrimiento con difusión de elementos del sustrato. Contiene las fases Al_5Co_2 con composición de $\text{Al}_5\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ y NiAl.

Capa 3. El sustrato con algunas fases producidas por la difusión de elementos del recubrimiento, principalmente NiAl.

Capa 4. El sustrato más la presencia de una barrera de carburos.

Capa 5. El sustrato, la aleación IN100.

Como se puede comprobar el sometimiento de los recubrimientos a altas temperaturas, produce difusión y por tanto la aparición de fases cristalinas como NiAl sin propiedades de barrera térmica.

Si esta fase avanza en detrimento de la fase aproximante Al_5Co_2 , se pueden perder las propiedades de barrera térmica.

Fase Al_5Co_2

Las láminas delgadas o gruesas producidas (como son los recubrimientos) a partir del polvo del sistema Al-Co-Cr-Fe, siempre presentaron las fases Al_5Co_2 y Al_9Cr_4 y varias estructuras modificadas de estas dos fases, por sustituciones de Co, Cr y Fe. La fase Al_5Co_2 siempre se presentó como mayoritaria y la fase cuasicristalina como tal, la fase decagonal, fue minoritaria. Por lo tanto, el comportamiento y propiedades características dependerán en gran medida de la estructura y características de la fase Al_5Co_2 .

La fase Al_5Co_2 tiene una celda unidad hexagonal y es considerada fase aproximante de la fase cuasicristalina decagonal. Su grupo espacial es $P6_3/mmc$ y sus parámetros de red son $a = 0.766$ y $c = 0.775$ nm, e incluye varios aglomerados con simetría pentagonal en su estructura. Éstos son los mismos aglomerados que se usan en la construcción de las estructuras cuasicristalinas, con la diferencia en este caso, que presentan un arreglo 100% cristalino a largo alcance. Esta es la razón de que se nombre como *fase aproximante cuasicristalina*.

Utilizando MET se mostró que algunos granos presentaban maclas y que los diagramas de difracción por área seleccionada revelaban la presencia de las reflexiones prohibidas para el grupo espacial $P6_3/mmc$ (000 l) para $l = 2n+1$. La observación de estas reflexiones en los sistemas hexagonales no es exclusivo de la fase Al_5Co_2 , sino que ha sido referenciado en otros, como por ejemplo la hidroxiapatita del esmalte humano.

Por otro lado el estudio aquí realizado nos ha permitido observar que la celdilla unidad de la fase Al_5Co_2 se ha modificado con respecto a la que aparecía en la bibliografía, pero no ha habido variación de los parámetros en las diferentes formas estudiadas (polvo, lámina, recubrimiento, etc.).

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Las láminas y recubrimientos obtenidos a partir del polvo $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, cuyas fases mayoritarias son Al_5Co_2 y Al_9Cr_4 , muestran una estructura policristalina donde la mayoría de los granos son de la fase Al_5Co_2 . Además la existencia de Fe y Cr en el sistema, permite la observación de granos con estructuras relacionadas con estas fases, pero con sustituciones de estos elementos.
2. El recocido de los polvos, láminas y recubrimientos a altas temperaturas (950°C durante 24 horas), presenta la fase del tipo Al_5Co_2 como mayoritaria. Por lo tanto sus propiedades y características después de este tratamiento térmico, deben de estar relacionadas con las propiedades y características de la fase aproximante cuasicristalina Al_5Co_2 .
3. El estudio exhaustivo de la fase del tipo Al_5Co_2 da como resultado una aleación cuya composición es aproximadamente $\text{Al}_5\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, con una estructura hexagonal que es considerada fase aproximante de la fase cuasicristalina decagonal. Su grupo espacial es $P6_3/mmc$ y sus parámetros de red son $a = 0.766$ y $c = 0.775$ nm, e incluye varios aglomerados con simetría pentagonal en su estructura. Debido a las sustituciones ocurridas en la red, se han producido modificaciones con respecto a los parámetros de la celda de la fase Al_5Co_2 , siendo la más importante a lo largo del eje c .

Conclusiones

4. La fase decagonal ha sido minoritaria en este experimento. De la observación de los pequeños granos encontrados se ha podido determinar que su composición química se acerca a la de la fase aproximante ($\text{Al}_5\text{CoCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$) presentando una periodicidad de 1.2 nm a lo largo del eje c.
5. Los recubrimientos obtenidos por proyección térmica por plasma a presión reducida, conservan la composición y características de la aleación en su origen, presentando valores de calor específico (610 J/Kg°K), difusividad (10^{-6} mm²) y conductividad térmica (2.3 W/m°K) bajos, que aumentan con la temperatura. Estos valores son concordantes con los que se exigen a una barrera térmica.
6. Láminas de recubrimiento sin sustrato se sometieron a alta temperatura manteniendo su estabilidad durante largo tiempo. Probetas del sustrato recubierto y sometidas a tratamiento térmico (950°C/24 horas), presentaron 5 capas con estructuras bien definidas, resultado de la interdifusión de los elementos que forman el recubrimiento y el sustrato. Esta interacción se tradujo en la aparición de fases cristalinas como NiAl, sin propiedades de barrera térmica, cuyo avance en detrimento de la fase Al_5Co_2 , hizo que después de 700 horas de tratamiento similar a las condiciones de trabajo de determinados componentes aeronáuticos, el recubrimiento no protegiera adecuadamente a la superaleación frente a la temperatura.

Conclusiones

7. Aunque no es el tema de esta tesis, se puede apuntar como solución frente a la falta de protección surgida por la difusión, la utilización además de otro tipo de barreras que frenen dicha difusión, aunque ésto complicaría la solución del problema y debería ser objeto de un estudio más amplio.
8. La película delgada que se obtuvo por evaporación y posteriormente fue calentada en el portamuestras del MET, nos permitió observar la transición amorfo – cristal - cuasicristal. En este caso no se reprodujo la composición de partida, presentando una pérdida de cobalto y hierro además de la incorporación de oxígeno. La fase cristalina corresponde a un aproximante monoclinico del tipo $Al_{13}Co_4$ con una composición aproximada de $Al_{13}CoCr_{1.5}Fe_{0.5}$, presentando una celda unidad de $a = 1.65$ nm; $b = 0.84$ nm; $c = 1.23$ nm y $\beta = 108$. La fase cuasicristalina es decagonal con una composición de $Al_{59}Cr_{10}Fe_2O_{28}$ y una periodicidad de 1.2 nm.
9. La obtención de la fase cuasicristalina decagonal del sistema Al-Cr-Fe-O en la película delgada, se puede considerar como un hito en este estudio ya que es una fase nueva, nunca antes referenciada. Por otro lado, ha sido una de las primeras veces que se ha observado la presencia de oxígeno en la estructura de un cuasicristal. El hecho de que pudiendo formar parte de un cristal o un cuasicristal, haya elegido este último, indica su mayor afinidad hacia el mismo que tiene que ver posiblemente con una red más abierta. En cualquier caso se abre un campo nuevo de estudio que explique su estructura y sus propiedades, que es de esperar que hayan sufrido variaciones.

REFERENCIAS

Referencias

1. D. SHECTMAN, I. BLECH. D. GRATIAS, J.W. CAHN : *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53, 1951-1953.
2. K. F. KELTON : *Int. Mat. Rev.*, 1993, 38, 3, 105-137.
3. L. PAULING : *Nature*, 1985, 317, 512-514.
4. L. PAULING : *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58, 365-368.
5. L. PAULING : *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1988, 85, 8376-8380.
6. H. COEXETER : *Introduction to geometry*, 1984, 191.
7. N. G. de BRUIJN : *Ned. Akad. Wet. Proc. Ser. A.*, 1981, 43, 39-66.
8. C. DONG : *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, 33, 239-243.
9. V. ELSER , C.L. HENLEY : *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55, 2883.
10. C.L. HENLEY : *Quasicrystals*, eds. T. Fujiwara, T. Ogawa, *Springer Series, Solid-State Sciences 93 Springer Berlin*, 1990, 38.
11. H. ZHANG, K.H. KUO : *Phys. Rev. B*, 1990, 41, 3482.
12. C. DONG, J.M. DUBOIS, S.S. KANG, M. AUDIER : *Phys. Mag. B*, 1991, 65, 107.
13. C. DONG, J.M. DUBOIS : *J. Non-Crystall. Solids*, 1993, 159, 107.
14. S.S. KANG, J.M. DUBOIS : *J. Phys. Condens. Matter* , 1992, 4, 7025.
15. C. DONG, A. PERROT, J.M. DUBOIS, E. BELIN : *Matter. Sci. Forum* , 1994, 403, 150-151.
16. X.Z. LI, K.H. KUO : *Phil. Mag. B* , 1992, 65, 525-533.
17. K. URBAN, N. MOSER, H. KRANMULLER : *Phys. Status Solidi (a)*, 1985, 91, 411-422.
18. K. F. KELTON, J.C. HOLZER : *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 3940-3947.
19. K. F. KELTON, J.C. HOLZER : *Mater. Sci. Eng.*, 1988, 99, 389-392.
20. C.H. CHEN, H.S. CHEN : *Phys. Rev. B*, 1986, 33, 2814-2816.

Referencias

21. R.J. SCHAEFER, L.A. BENDERSKY, D. SHECHTMAN, W.J. BOETTINGER, F.S. BIANCHANELLO : *Metall. Trans.*, 1986, 17A, 2117-2125.
22. G. ROSAS, R. PÉREZ : *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, 2403.
23. V. ELSER : *Phys. Rev. B*, 1985, 32, 4892-4898.
24. J.W. CAHN : *J. Mater. Res.*, 1986, 1, 13-26.
25. K. CHATTOPADHYAY, S. LELE, S. RANGANATHAN, G.N. SUBBANNA, N. THANGARAJ : *Current Science*, 1985, 54, 895.
26. L. BENDERSKY : *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55, 1461.
27. S. RANGANATHAN, K. CHATTOPADHYAY, A. SINGH, K.F. KELTON : *Prog. Mat. Sci.*, 1997, 41, 195-240.
28. P. PEREZ-CAMPOS, J.G. PEREZ-RAMIREZ, A. GOMEZ, R. HERRERA, M.J. YACAMAN : *Scr. Metall.*, 1986, 20, 401-405.
29. T.L. HO : *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56, 468.
30. J.D. FITZGERALD, R.L. WITHERS, A.M. STEWART, A. CALKA : *Phys. Mag.*, 1988, B55, 15.
31. B. DUBOST, J.M. LANG, M. TANAKA, P. SAINFORT, M. AUDIER : *Nature*, 1986, 324, 48.
32. A.P. TSAI, A. INOUE, T. MASUMOTO : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, 26, 1505.
33. B. CHARRIER, B. OULADDIAF, D. SCHMITT : *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78, 4637.
34. A. P. TASAI, A. INOUE, T. MASUMOTO : *Mater. Trans. JIM*, 1989, 30, 150.
35. A. P. SUTTON : *Electronic Structure of materials*, Clarendon Press, Oxford, 1993, 88.
36. W. HUME-ROTHERY : *J. Inst. Met.* 1926, 35, p.295.
37. A.P. TSAI, A. INOUE, Y. YOKOYAMA, T. MASUMOTO : *Mat. Trans. JIM*, 1990, 31, 98.

Referencias

38. A.P. TSAI, A. NIIKURA, A. INOUE, T. MASUMOTO : *J. Mater. Res.*, 1997, 12, 6, 1468.
39. J.M. DUBOIS : *New Horizons in Quasicrystals: Research and Applications*, World Scientific, Singapore, 1997, 208.
40. J.M. DUBOIS, S.S. KANG, P. ARCHAMBAULT, B. COLLERET : *J. Mater. Res.*, 1993, 8, 1, 38.
41. S.J. POON : *Adv. Phys.*, 1992, 41, 303.
42. D. MAYOU, C. BERGER, F. CYROT-LACKMANN, T. KLEIN, P. LANCO : *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 70, 3915.
43. E. BELIN, Z. DANKHAZI, A. SADO, J.M. DUBOIS, Y. CALVAYRAC : *Europhys. Lett.*, 1994, 26, 9, 677.
44. E. BELIN-FERRÉ, V. FOURNÉE, J.M. DUBOIS : *New Horizons in Quasicrystals. Research and Applications*, World Scientific, Singapore, 1997, 9.
45. C. JANOT : *Phys. Rev.* 1996, B, 53, 181.
46. A. PERROT, J.M. DUBOIS, M. CASSART, J. P. ISSI : *Quasicrystals*, 588.
47. A. INABA, S. ISHIDA, T. MATSUO, K. SHIBATA, A.P. TSAI : *Phil. Mag. Lett.*, 1996, 74, 5, 381.
48. A.D. BIANCHI, F. BOMMELI, M.A. CHERNIKOV, U. GUBLER, L. DEGIORGI, H.R. OTT : *Phys. Rev. B*, 1997, 55, 5730.
49. P. ARCHAMBAULT, P. PLAINDOUX, E. BELIN-FERRE, J.M. DUBOIS, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1999, 409-414.
50. A. SÁNCHEZ, F.J. GARCÍA DE BLAS, J.M. ALGABA, J. ÁLVAREZ, P. VALLES, M.C. GARCÍA-POGGIO, A. AGÜERO : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1999, 447-458.
51. S.S. KANG and J.M. DUBOIS : *Philosophical Magazine A*, 1992, 66, 151.
52. R. WITTMANN, K. URBAN, M. SCHANDL, E. HORNBOGEN : *J. Mater. Res.*, 6, 1994, 1165.

Referencias

53. F.M. D'HEURLE : *J. Mater. Res.*, 1988, 3, 167.
54. M. MILLARES, B. PIERRAGI, E. LELIEVRE : *Scripta Metall.* 1992, 27, 1777.
55. F.M. D'HEURLE, P. GAS : *J. Mater. Res.*, 1986, 1, 205.
56. U. GÖSELE, K.N. TU : *J. Appl. Phys.*, 1982, 53, 3252.
57. D.Y. DYBKOV : *J. Phys. Chem. Solids.*, 1986, 47, 735.
58. J. PHILIBERT : *Defect and diffusion forum*, 1989, 66-69, 995.
59. T. BARGE : Thèse, Université Aix-Marseille III, 1993.
60. K. SAMWER : *Physics Reports*, 1988, 1, 161.
61. F.O. SOECHTING : *NASA Conference Publication*, 1995, 7, 3312.
62. A. SÁNCHEZ PASCUAL : *Tesis*, 1997.
63. ROLLS-ROYCE : *The Jet Engine*, Rolls-Royce plc., 1992.
64. M. CUESTA ÁLVAREZ : *Motores de reacción. Tecnología y operación de vuelo*, Ed. Paraninfo, 1991.
65. S. STECURA : *NASA TM X-3425*, 1976.
66. S. STECURA : *NASA TM- 78976*, 1978.
67. A.J. HAYNES, M.K. FERBER, W.D. PORTER, D. E. RIGNEY : *ASME*, 1996, 96-GT-286.
68. P. SACARDI, M. LEONI, L. BERTAMINI : *Thin Solid Films*, 1996, 278, 96.
69. S.S. MEIER, D. M. NISSLEY, K. L. SHEFFLER : *Proceedings of the Coating for Advanced Heat Engines Workshop*, 1990, II-57.
70. M.J. YACAMÁN, J. REYES GASGA : *Microscopía Electrónica. Una visión del microcosmos*. CONACYT. México D.F., 1995.
71. R. GONZÁLEZ, R. PAREJA, C. BALLESTEROS : *Microscopía electrónica*, Ed. Eudema S.A Madrid, 1991.

Referencias

- 72.M. ABALLE, J. LÓPEZ, J.M. BADÍA, P. ADEVA : *Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X*, CSIC, Ed. Rueda, Madrid, 1996.
- 73.J. BERMÚDEZ POLONIO : *Difracción de rayos, principios y aplicaciones*, Ed. Pirámide, Madrid, 1981.
- 74.D. C. JOY, A.D. ROMIG, J.I. GOLDSTEIN : *Principles of analytical electron microscopy*, Plenum Press, New York, 1986.
- 75.R.F. EGERTON : *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York, 1986.
- 76.J.B.NEWKIRK, P.J.BLACK, A. DAMJANOVIC : *Acta Cryst.*, 1961, 14, 532.

ANEXO

LISTA DE PUBLICACIONES

1. Aplication of quasicrystalline materials as thermal barriers in aeronautics and future perspectives of use for these materials.

A Sánchez , F.J. García de Blas, J.M. Algaba, J. Álvarez, **P. Valles**, M.C. García-Poggio, A. Agüero.

Materials Research Society, Symp. Proc.Vol. 553 (1999).
2. Observation of a decagonal quasicrystalline phase and quasicrystalline approximants in in-situ heated thin films of the Al-Co-Cr-Fe-O system.

J.Reyes-Gasga, A.Pita-Larrañaga, **M.P. Valles-González**, and A. Sánchez-Pascual.

Thin Solid Films 355- 356 (1999) 506-512.
3. Presence of oxygen in the structure of quasicrystalline phases in in-situ heated thin films of the Al-Co-Cr-Fe-O and Al-Mn-Si-O systems.

J.Reyes-Gasga, A. Pita-Larrañaga, G. Mondragón-Galicia, **M.P. Valles-González**, and A. Sánchez-Pascual.

Materials Science and Engeneering, 294-296 (2000) 850-853.
4. Recubrimientos protectores para componentes de turbinas de aviación y de generación de energía depositados por proyección por plasma.

A. Agüero Bruna, J. Álvarez Alba, F.J. García de Blas Villanueva y **P. Valles González**.

Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 39(4)540-547(2000).

5. Posibles aplicaciones industriales de los materiales cuasicristalinos y aproximantes, especialmente como barreras térmicas.

F.J. García de Blas, A. Sánchez, **P.Valles**.

DYNA, Vol.LXXIII, 1998, N1, 46-52.

6. The use of quasicrystalline films as coatings.

M.P. Valles-González, A. Sánchez-Pascual, A. Pita-Larrañaga and J.Reyes-Gasga. Pendiente de publicación.

COMUNICACIONES PRESENTADAS EN CONGRESOS

1. Aplicación de materiales cuasicristalinos y sus aproximantes en el campo aeronáutico.

XVIII Reunión Bienal de la Sociedad Española de Microscopía Electrónica, Toledo 1997.

2. New Non-Ceramic Thermal Barrier Coating.

International Conference of Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego 1997.

3. Recubrimientos protectores para componentes de turbinas de aviación y de generación de energía depositados por proyección por plasma.

VI Reunión de Materiales, San Sebastián 1999.

4. Observation of a decagonal quasicrystalline phase and crystalline aproximants in in situ heated thin films of the Al-Co-Cr-Fe-O system.

International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego 1999.

5. Presence of oxygen in the structure of quasicrystalline phases in in-situ heated thin films of the Al-Co-Cr-Fe-O and Al-Mn-Si-O systems.

7th International Conference on Quasicrystals, Stuttgart 1999.

6. Estudio de la aleación aproximante cuasicristalina $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$ en distintas modalidades (polvo, película delgada y recubrimiento). Diferencias y similitudes.

VI Interamerican Congress on Electron Microscopy VI CIASEM, Veracruz (México), 2001.